

**Tartu Ülikool**  
**Loodus- ja täppiseaduste valdkond**  
**Keemia instituut**

Mait Ainsar

**$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$  segajuhtelektroodi stöhhiomeetrilise  
koostise ja elektrokeemilise mõõtesüsteemi elektrodide  
omavahelise paigutuse mõju impedantsspektroskoopilise analüüsi  
tulemustele**

Bakalaureusetöö (12EAP)

Keemia eriala

Juhendaja: PhD Gunnar Nurk

**TARTU 2019**

# Infoleht

## **$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ segajuhtelektroodi stöhhiomeetrilise koostise ja elektrokeemilise mõõtesüsteemi elektrodide omavahelise paigutuse mõju impedantsspektroskoopilise analüüsi tulemustele**

Töös karakteriseeriti impedantsspektroskoopiliselt impulsslasersadestatud õhukesekihilisi perovskiitseid  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ -tüüpi segajuhtomadustega tahkeoskiidse kütuseelemendi anode ja uuriti mõõteraku geomeetria mõju eksperimentaalsele impedantsspektrile. Voolukollektorina kasutatud poorne Pt suurendas oluliselt anoodi aktiivsust ja esialgne mõõdetud aktiivus oli mittepoorsete elektrodide kohta väga kõrge ( $R_{\text{pol}} = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Aktiivsus vähenes kiiresti segajuhtide lagunemise tõttu. Töö- ja abielektrodide joondamise ebatäpsuste negatiivne mõju mõõtmistäpsusele vähenes anoodi aktiivsuse langemisega.

**Märksõnad:** TOKE, segajuhtanood, impedantsspektroskoopia, LSCMN, tihe elektrood

**CERCS:** P401 Elektrokeemia, T150 Materjalitehnoloogia, P352 Pinna- ja piirpindade keemia

## **Influence of stoichiometric composition of mixed-conductive $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ and electrochemical measurement cell geometry on impedance spectroscopy results**

**Abstract:** In this work impedance spectroscopy was used to measure pulsed laser deposited thin film mixed ionic-electronic conductive  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$  type solid oxide fuel cell anodes. The effect of electrochemical unit cell geometry on experimental impedance data quality was also assayed. Porous Pt was used as current collector and it improves electrode's performance significantly, very high initial activity for non-porous electrode ( $R_{\text{pol}} = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) was observed. Activity of studied electrodes decreased quickly because of decomposition of the perovskite structure. The negative effect of working and counter electrode misalignment on the measurement precision decreased with the decrease in electrode's activity.

**Keywords:** SOFC, MIEC anode, impedance spectroscopy, LSCMN, non-porous electrode

**CERCS:** P401 electrochemistry, T150 Material technology, P352 Surface and boundary layer chemistry

## Kasutatud lühendid

TOKE	– tahkeoksiidne kütuseelement
TE	– tööelektrood
AE	– abielektrood
VE	– võrdluselektrood
YSZ	– ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid
Ni-YSZ	– nikli ja ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi komposiidist anood
LSCM	– $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ , kui pole teisiti öeldud
LSCMN	– $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$
GDC	– gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiid
SDC	– samaariumiga dopeeritud tseeriumoksiid
LSC	– $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ , katoodimaterjal

# Sisukord

Infoleht .....	2
Kasutatud lühendid.....	3
1 Sissejuhatus.....	6
2 Kirjanduse ülevaade.....	8
2.1 TOKE tööpõhimõte .....	8
2.2 Erinevad anoodimaterjalid.....	9
2.3 Perovskiitsed segajuhtoksiidsed anoodid .....	9
2.3.1 Perovskiitsed anoodid .....	9
2.3.2 Anoodide aktiveerimine väljalahustamismeetodil .....	10
2.3.3 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ anoodid .....	11
2.4 Impedantsspektroskoopia üldpõhimõtted .....	12
2.5 Elektrokeemilise mõõteraku geomeetria mõju impedantsspektroskoopilistele mõõtmistulemustele.....	13
2.5.1 Kolmeelektroodse impedantsspektroskoopilise mõõtmise üldpõhimõte .....	14
2.5.2 Töö- ja abielektroodi omavahelise nihke mõju eksperimentaalselt mõõdetud impedantsile .....	15
2.5.3 Impedantsikõvera induktiivsed moonutused erinevate aktiivsustega AE ja TE-de korral .....	17
2.5.4 Võrdluselektroodi paiknemise mõju eksperimentaalsele impedantsile 3-elektroodisel mõõtmisel.....	17
2.5.5 Õhukesekihiliste segajuhtelektroodide elektrokeemilise impedantsi mõõtmine .....	17
2.5.6 Limiteerivad protsessid õhukesekihilistes segajuhtelektroodides.....	18
3 Metoodika .....	22
3.1 Katserakkude valmistamine.....	22
3.1.1 Segajuhtoksiidipulbrite põletussüntees .....	22
3.1.2 Katserakkude valmistamine .....	22
3.2 Katserakkude impedantsspektroskoopiline mõõtmine .....	23
3.2.1 Pinna mikrostruktuuri ja keemilise koostise karakteriseerimine.....	23
4 Tulemuste analüüs .....	24
4.1 Elektroodide paiknemise mõju eksperimentaalsetele TE impedantsikõveratele.....	24
4.1.1 Kogu raku ja tööelektroodi impedantsikõvera erinevus.....	25
4.1.2 Erinevused anoodi- ja katoodiruumis kohakuti paiknevate võrdluselektroodidega mõõtmiste vahel .....	26

4.1.3	Erinevused katoodi poolel erinevatel kaugustel ja erinevates suundades paiknevate võrdluselektroodidega mõõdetud TE impedantsikõverate vahel.....	27
4.1.4	Järeldused elektroodide paigutamise kohta.....	28
4.2	LSCMN-st anoodide omadused.....	29
4.2.1	Anoodi voolukollektori koostise mõju impedantsikõveratele.....	29
4.2.2	Segajuhtanoodide degradeerumine .....	30
4.2.3	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ ja $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ võrdlus ...	31
4.2.4	Mudelettekujutus impedantsikõveratest .....	32
4.3	Erinevad voolukollektori tüübid.....	34
	Kokkuvõte .....	34
	Summary .....	36
	Kasutatud kirjandus.....	37
	Lisad .....	41

# 1 Sissejuhatus

Tahkeoksiidne kütuseelement (edaspidi TOKE) on kütuse keemilise energia elektriliseks energiaks muundamise seade, mis töötab 500-1000 °C juures ja koosneb keraamilisest anoodist, katoodist ja elektrolüüdist [1]. Kütusena kasutatakse vesinikku, reformitud metaani või selle analooge. Kasutegur on võrreldes soojusmasinatega kõrge, kuna Carnot' limitatsioon puudub [1]. Kõrgekvaliteedilist jääsoojust saab kasutada auru- või gaasiturbiini käitamiseks. Selliste kombineeritud süsteemide metaani keemilise energia elektrienergiaks muundamise efektiivsusteks on saadud üle 70% [2]. Summaarseks soojus- ja elektrienergia koostootmise (ilma turbiinideta) efektiivsus ulatub kuni ~80%-ni [2]. Võrreldes tüüpiliste soojuselektrijaamade kasuteguritega (35%) [2] on TOKE efektiivsus kõrge. Eeliseks on veel, et ei teki märkimisväärselt NO<sub>x</sub> ja SO<sub>x</sub> jäägaase. Eeltoodud põhjustel on TOKE üks keskkonnasõbralikumaid elektrienergia tootmise meetodeid ja võimaldab vähendada CO<sub>2</sub> emissiooni [1].

TOKE laiemat kasutamist piirab süsteemi kõrge hind, mis ühelt poolt tuleneb elektroodide degradeerumisest tingitud piiratud ekspluatatsiooniajast ja teiselt poolt suhteliselt kõrgest omahinnast, millest osa tekib vajadusest metaani reformida ja väävliühenditest puhastada [3]. Metaani reformimine ja väävliühenditest puhastamine on vajalik, kuna seni praktilist rakendust leidev anoodimaterjal Ni-YSZ (ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid) metallkeraamiline komposiit on tundlik väävliühendite ja reformimata metaani suhtes. Metaani reformimine vajab temperatuure üle 900 °C [1], mistõttu pole võimalik kasutada konstruktsioonimaterjalina odavaid roostevabu teraseid [4].

Eeltoodud Ni-YSZ puuduste tõttu otsitakse hea väävlitaluvusega anoodimaterjale, mis suudaksid töötada reformimata metaaniga ja oleks piisava aktiivsusega ka madalamal temperatuuril. Ühed sellised potentsiaalselt huvipakkuvad materjalid on elektron- ja oksiidioonjuhtivusega perovskiitsed  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Nende materjalide B-asendit on dopeeritud nikliga, mis redutseerivas keskkonnas lahustub perovskiitse materjali pinnale ja moodustab nanomeetri suurusjärgus niklist katalüsaatoritilgad. On täheldatud, et perovskiitsest kristallvõrest välja lahustunud nikkelkatalüsaatoriga anoodidel on süsiniku sadenemine aeglane [5] ning Ni-osakesed ühinevad (rekristalliseeruvad) aeglasemalt, kui infiltreerimisega aktiveeritud anoodidel [5,6]. Lisaks saab Ni regenereerida redokstsüklitega [7].

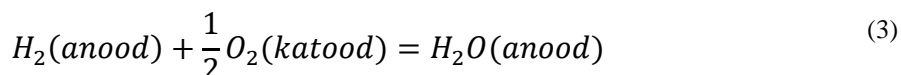
Segajuhtidest anoodide elektrokeemiliste omaduste mõõtmiseks kasutatakse käesolevas töös õhukestest tihedatest segajuhikihtidest elektroode. Tihedatel elektrootidel on poorsete ees oluline eelis: elektrooti pindala ning ioonsete ja elektrootsete voolude suurus ja paiknemine on täpselt teada. Seetõttu on võimalik elektrooti impedantsikõverast välja lugeda ainult segajuhi omadustest tingitud näitajaid, samas kui poorsete elektrootide impedantsikõver kirjeldab suures osas ka poorse struktuuri enda omadusi ja seetõttu muudab segajuhi omaduste uurimise keeruliseks [8,9].

Käesoleva uurimistöö eesmärk on karakteriseerida  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -st ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -st impulss-lasersadestatud elektrooti impedants-spektroskoopia meetodiga ning arendada metoodikat õhukeste tihedate impulss-lasersadestatud anoodide elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks, kasutades õhukese elektrolüüdiga testrakke. Teine eesmärk on teada saada, kui suurel määral mõjutab impedants-spektroskoopia mõõtmistulemusi abi- ja tööelektrooti joondatus, võrdluselektrooti paiknemine elektrolüüdil ja anoodi voolukollektori omadused.

## 2 Kirjanduse ülevaade

### 2.1 TOKE tööpõhimõte

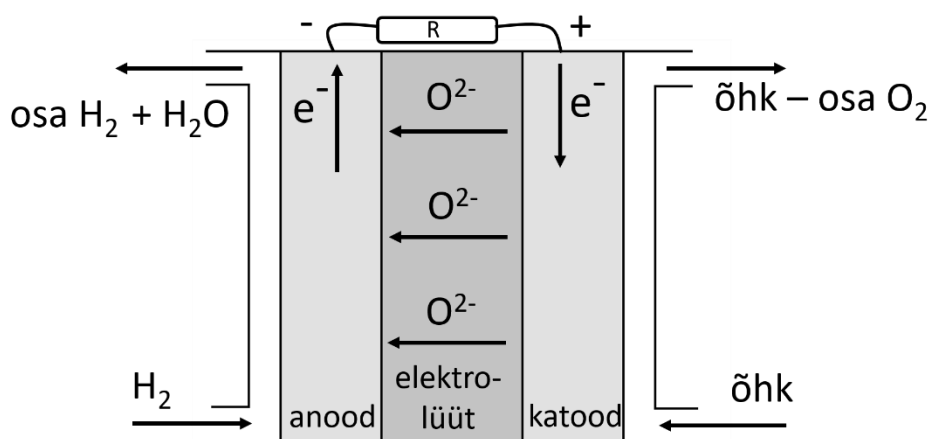
Tahkeoksiidne kütuseelement koosneb anoodist, katoodist ja elektrolüüdist. Kütuseelektrood on kütuseelemendi režiimis töötamisel anood, õhuelektrood on katood. Katoodil redutseerub  $O_2$  reaktsiooni 1 järgi oksiidioonideks, mis liiguvad läbi elektrolüüdi anoodile, kus need ühinevad katalüsaatoril adsorbeerunud vesinikuaatomitega (reaktsioon 2), tekib vesi. Elektronid liiguvad potentsiaalierinevuse mõjul läbi välise ahela anoodilt katoodile. Summaarset reaktsiooni kirjeldab võrrand 3. TOKE tööpõhimõtte skeem on toodud joonisel 1.



Vesiniku kasutamisel kütusena avaldub raku nullvoolupotentsiaal ehk elektromotoorjõud võrrandi 4 järgi.

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}^a}{p_{H_2}^a \cdot \sqrt{p_{O_2}^k}} = E^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{O_2}^k \cdot p_{H_2}^{a^2}}{p_{H_2O}^{a^2}} \quad (4)$$

$E$  on nullvoolupotentsiaal,  $\Delta G$  Gibbsi vabaenergia muut,  $F$  on Faraday arv,  $R$  universaalne gaasikonstant.  $p_{O_2}^k$  on hapniku osarõhk katoodil,  $p_{H_2}^a$  ja  $p_{H_2O}^a$  vastavalt vesiniku ja vee osarõhud anoodil.



Joonis 1. TOKE tööpõhimõtte skeem



## 2.2 Erinevad anoodimaterjalid

Anood peab olema suure eripinnaga, gaasidele läbitav ja juhtima nii elektrone kui ka oksiidioone. Nendele tingimustele vastavad kaks eri materjalitüüpi: komposiidid ja segajuhid. Siiani enimkasutatud on metallkeraamilised komposiitmaterjalid, kus metalliosakesed annavad materjalile elektronjuhtivuse ja katalüütilise aktiivsuse ning oksiidioonjuhtivuse tagab elektrolüüt, näiteks YSZ või GDC (gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiid). Seesugustes anoodides on elektrolüüt ja metallitükid üksteisega seotud poorseks võrgustikuks, kus metalliosakesed puutuvad üksteisega kokku [1]. Elektrokeemilised reaktsioonid (kütuse oksüdeerumine) toimuvad kolme faasi piirpindades, ehk Ni-YSZ korral Ni, YSZ ja gaasifaasi piirjoontes. Ni-YSZ metallkeraamika on enimkasutatud seda tüüpi anoodimaterjal. Teine tüüp anode on segajuhid. Nendel toimub vesiniku oksüdeerumine kogu pinna ulatuses või kui pinnal on katalüsaatoriosakesed, toimub reaktsioon põhiliselt segajuhi, katalüsaatori ja gaasifaasi piirjoontes. On olemas veel kombinatsioone nendest eri klassidest, näiteks Cu/GDC/YSZ kus elektroonse juhtivuse rolli täidab katalüütiliselt väheaktiivne metall vask, ioonjuht on YSZ ja reaktsioonid toimuvad segajuhist GDC pinnal [10].

Ni-YSZ on praeguseni põhiline laia rakendust leidev anood [1], aga sellel on olulised puudused nagu vajadus metaani (sisemiselt või väliselt) reformida, halb redoksstabiilsus (Ni oksüdeerub hapniku osarõhu tõustes anoodiruumis) ja suur tundlikkus väävliühendite ja mitmete teiste lisandite suhtes [11]. Alternatiivi võivad pakkuda perovskiitsed segajuhtmaterjalid.

## 2.3 Perovskiitsed segajuhtoksiidsed anoodid

### 2.3.1 Perovskiitsed anoodid

Perovskiidid on kompleksoksiidsed ühendid üldvalemiga  $ABO_3$ , kus ühikrakus A-saidis on lantaniidi või leelismuldmetalliioon, B-saidis on tavaliselt esimese rea siirdemetalli ioon, O tähistab võres olevat oksiidiooni [12]. Enim uuritud perovskiitsed anoodimaterjalid on modifitseeritud strontsiumtitanaat  $La_{1-x}Sr_xTi_{1-y}X_yO_{3-\delta}$  ja modifitseeritud lantaan kromaat  $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}X_yO_{3-\delta}$ , kus X on siirdemetall (näiteks Fe, Mn, Cu, Ni). Need süsteemid on kirjanduse andmeil stabiilsed laias hapniku osarõhkude piirkonnas, on piisava elektroonse ja ioonse juhtivusega, vastupidavad väävliühenditele, hea redoksstabiilsusega ning süsiniku sadenemine on neil pidurdatud [12]. Perovskiitsete segajuhtelektroodide puuduseks on pinna vähene

katalüütiline aktiivsus vesiniku ja metaani oksüdeerimisele [13,14]. Seetõttu tekitatakse segajahi pinnale tseeriumoksiidi või katalüütiliselt aktiivsete metallide nanoosakesed, kas impregneerimise teel [14,15] või perovskiidist väljalahustamisega. Näiteks YSZ struktuurile kantud  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ -ga (LSCM) anoodi takistus vesiniku atmosfääris 800 °C juures väheneb 0,5 % Ni-ga (massi järgi) impregneerimisel 20%-ni esialgselt [15].

Impregneerimise puudused on protsessi töömahukus, osakeste suuruse ja pinnale jaotumise ebaühtlus ning nõrga keraamilise aluspinnaga seotuse tulemusena võimalikuks osutuva rekristallisatsiooni tagajärjel aset leidev aktiivsuse vähenemine [5,6,16]. Puudus on ka süsiniku sadenemine niiske  $\text{CH}_4$  kasutamisel ja sadenenud süsiniku võimalik destruktiivne mõju katalüsaatorile [15]. Väljalahustumismeetodiga tehtud elektroodide korral on osakesed pinnaga tugevamalt seotud ja seetõttu on süsiniku sadenemisele vastupidavamad [5]. Osakesed on väiksemad ja jaotuvad ühtlasemalt ning pinna aktiveerimise protsess on odavam [5,16]. Tundlikkus  $\text{H}_2\text{S}$  suhtes on impregneerimis- ja väljalahustamismeetodil aktiveeritud elektroodide korral sarnane [17]. Võimalus väljalahustunud osakesi redokstsüklitega regenereerida pikendab anoodi eluiga [18].

### 2.3.2 Anoodide aktiveerimine väljalahustamismeetodil

Perovskiitsete anoodide aktiveerimine väljalahustumismeetodil kujutab endast suhteliselt kõrgel temperatuuril (~900 °C) perovskiitse elektroodi pindkihist redutseerimisega esile kutsutud võre B-saidis olevate metalliioonide eraldumist perovskiidi faasist materjali pinnale. Defitsiitsus A-saidis (valem 5) suurendab võre ebastabiilsust redutseerimisel ja seetõttu suurendab väljalahustumise ulatust A-saidis stöhhiomeetriliste materjalidega (valem 6) võrreldes [5,16]. Õhu käes kõrgel temperatuuril kuumutatud perovskiitide pind rikastub A-saidi elementidega [16].

Redutseerumise käigus väheneb oksiidioonide arv võres, ehk tekib juurde oksiidioonvakantse. Valemites 7 ja 8 tähistab  $\delta$  hapnikuioonide suhtes stöhhiomeetrilisest võrest (valemid 5 ja 6, O kordaja on 3) redutseerimisel tekkinud vakantside keskmist hulka ühikraku kohta. Vakantside tekkimine oksiidiooni saitidesse destabiliseerib võre ja osade B-saidi metalliioonide kogunemine pinnale on soodustatud, Ni eraldub metallilisena, Mn  $\text{MnO}_x$ -na, titaan  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -na [16]. Järele jääb defektivabam (valemile 6 lähedasema koostisega) piirkond. Summaarset protsessi A-saidis defitsiitse võre korral kirjeldab võrrand 9 ( $\delta'$  tähistab alles jäänud oksiidioonvakantse). Stöhhiomeetristest (valem 6), ehk  $A/B=1$  perovskiitidest tekib

kõigepealt redutseerides võrrandile 7 vastava koostisega struktuur (oksiidiooni vakantside arv suureneb). Selle lagunemisel võrrandi 10 järgi tekivad peale B-saidi metallide ka A-saidi elemente sisaldavad faasid (võrrandis 10 AO), mis vähendavad B-saidist tulnud metallide katalüütilist aktiivsust [16].

$$A_{1-\alpha}BO_3 \quad (5)$$

$$ABO_3 \quad (6)$$

$$ABO_{3-\delta} \quad (7)$$

$$A_{1-\alpha}BO_{3-\delta} \quad (8)$$

$$A_{1-\alpha}BO_{3-\delta} = (1 - \alpha)ABO_{3-\delta'} + \alpha B \quad (9)$$

$$ABO_{3-\delta} = (1 - \alpha)ABO_{3-\delta''} + \alpha AO + \alpha B \quad (10)$$

### 2.3.3 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ anoodid

LSCM-i Mn või Cr osalisel asendamisel Ni-ga saadakse LSCMN-tüüpi ühendid (näiteks  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ja teised analoogsed), mille redutseerimisel kõrgel temperatuuril eraldub osa niklist perovskiidi võrest metallilise Ni-na perovskiidi pinnale. Ni väljalahustumist erinevatest Ni sisaldavatest LSCM-l põhinevatest ainetest on näidanud mitmed autorid [6,13,18–21]. Osakesi tekib pinnale puhtas vesinikus redutseerimisel rohkem kui madalama vesiniku kontsentratsiooni juures ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  korral on näidatud, et nikliosakeste ümber on õhuke oksiidne La ja Sr sisaldav kiht [13], (see on kooskõlaline võrrandis 10 kirjeldatuga).

Aktiivsust  $\text{H}_2$  oksüdeerumisele on mõõdetud vaid poorse LSCMN-ga ja poorsete LSCMN-i sisaldavate komposiitidega [6,20,22]. Näiteks poorse  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -st anoodi takistuseks on 800 °C juures 5%  $\text{H}_2$  keskkonnas saadud 1  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  [22] ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ja Sm-ga dopeeritud tseeriumoksiidi (SDC) komposiidist anoodi takistuseks 800 °C juures 80%  $\text{H}_2$  keskkonnas 0,7  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  [20].

$\text{CH}_4$  oksüdeerimist on uuritud  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [13] ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [19] korral.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oksüdeerib metaani lõpuni, ehk  $\text{H}_2\text{O}$ -ks ja  $\text{CO}_2$ -ks [13],  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  korral tekkis redutseerivamas keskkonnas madalama hapniku stöhhioomeetria juures ka CO [19].  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  korral on  $\text{CH}_4$  oksüdeerimise aktiivsus võrreldes LSCM-ga vähemalt kümme korda suurem,

aga süsiniku tekkimise kiirus märkimisväärselt ei kasva, seetõttu sobib paremini anoodiks kui LSCM [19].

Faasi sisemust kirjeldavaid omadusi on uuritud põhjalikumalt kui pinda kirjeldavaid omadusi. Redutseerimisel lähevad LSCM-tüüpi ained romboedrilisest  $R\bar{3}c$  kuubilisse  $Pm\bar{3}$  m, perovskiidi struktuur säilib, aga faasilise üleminekuga kaasneb võre ühikraku ruumala suurenemine umbes 1% võrra [13].

LSCMN on p-tüüpi juhtivusega, mistõttu elektroonne juhtivus väheneb redutseerimisel (ehk hapniku osarõhu vähenemisel) [13,20] ja ioonjuhtivuse osakaal kogu juhtivusest tõuseb [13]. Summaarse juhtivuse languse põhjustab aukude hulga vähenemine Mn-ioonide valentskihtides redutseerimisel, osa  $Mn^{4+}$  muutub  $Mn^{3+}$ -ks [13]. Ka LSCM-i Ni-ga dopeerimine mõjutab  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  suhet ja seega juhtivust [13,20]. Osade autorite andmetel on väikese Ni kogusega LSCMN-id ( $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.44}Ni_{0.06}O_{3-d}$  ja  $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.9}(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ ) redutseerivas atmosfääris suurema juhtivusega kui LSCM [13,20], teiste järgi on  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.475}Mn_{0.475}Ni_{0.05}O_{3-d}$  väiksema juhtivusega [21]. Suurima võimaliku Ni kogusega, ehk  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-d}$  korral on juhtivus väiksem kui LSCM-l [13]. Näiteks ühe autori järgi on juhtivused 800 °C juures niisutatud 5%  $H_2$  keskkonnas  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.44}Ni_{0.06}O_{3-d}$  korral 2,6 S/cm, LSCM korral 0,96 S/cm ja  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-d}$  korral 0,75 S/cm [13].

LSCM ja LSCMN ei ole redutseerivas atmosfääris täiesti stabiilsed.  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.4}Ni_{0.1}$  ja LSCM-i hoidmisel 850 °C juures niisutatud vesinikus (või kuivas metaanis 800 °C juures) tekivad Ruddlesden-Popperi faasid (perovskiidid valemiga  $A_2BO_{4-\delta}$ ), 1000 °C juures tekib ka  $MnO_x$  faas [19].  $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-d}$ -i korral on Ruddlesden-Popperi faasi teket näidatud ka juba 800 °C juures 3% vee lisandiga vesinikus [23].  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.475}Mn_{0.475}Ni_{0.05}O_{3-d}$  korral on täheldatud mõningat lagunemist 900 °C juures kuivas 5%  $H_2$  atmosfääris [21].

## 2.4 Impedantsspektroskoopia üldpõhimõtted

Impedantsspektroskoopia on elektriline analüüsimeetod, millega saab uurida elektrokeemilisi protsesse nagu näiteks laenguülekanne ja elektrilise kaksikkihi laadumine. Teatud sagedusel impedantsi mõõtmiseks lastakse läbi uuritava objekti abi- ja tööelektroodi väikese amplituudiga soovitud sagedusega vahelduvvoolu (valem 11). Vahelduvvool tekitab

uuritava objekti küljes olevate elektroodide vahel vahelduvpinge, mis avaldub valemi 12 järgi. Kui uuritava objekti takistus on kompleksne, ehk sisaldab lisaks aktiivtakistusele veel mõnd komponenti, on voolu ja pinge vahel faasinihe  $\theta$  (valemis 11). Mõõdetud vahelduvpinge (valem 12) jagamisel rakendatud vahelduvvooluga (valem 11) saadakse komplekstakistus ehk impedants  $Z$  konkreetse sageduse juures (valemid 13 ja 14). Voolu sagedust muudetakse ja mõõdetakse erinevate sageduste juures impedantsid. Seatud sagedustevahemikus mõõdetud impedantsi nimetatakse impedantsispektri või -kaareks [24]. Impedantsispektrit võib esitada Nyquisti graafikul või Bode graafikutena.

$$I(\omega t) = I_m \cdot e^{j(\omega t + \theta)} \quad (11)$$

$$U(\omega t) = U_m \cdot e^{j\omega t} \quad (12)$$

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (13)$$

$$Z = |Z| \cdot \cos(\theta) + j \cdot |Z| \cdot \sin(\theta) = Z' + j \cdot Z'' = R + j \cdot Z'' \quad (14)$$

$U(\omega t)$  ja  $I(\omega t)$  on vastavalt pinge ja vool ajahetkel  $t$  nurksageduse  $\omega = 2\pi f$  juures,  $U_m$  ja  $I_m$  on nende maksimaalsed väärtused.  $\theta$  on faasinihe voolu ja pinge vahel (radiaanides).  $Z$  on komplekstakistus,  $|Z|$  on komplekstakistuse absoluutväärtus,  $Z'$  ja  $Z''$  on vastavalt komplekstakistuse reaalsosa ja imaginaarosa.  $j$  on imaginaarühik  $\sqrt{-1}$ .

## 2.5 Elektrokeemilise mõõteraku geomeetria mõju impedantsispektroskoopilistele mõõtmistulemustele

Selleks, et mõõta tööelektroodi (TE) elektrokeemilisi omadusi sõltumatult abielektroodi (AE) omadustest, ehk teisisõnu, selleks, et eraldada anoodi ja katoodi impedantsid summaarsest impedantsist, kasutatakse elektrokeemilise impedantsi mõõtmiseks 3-elektroodset mõõtekonfiguratsiooni. Voolu väärtust mõõdetakse AE ja TE ahelas ning pinget määratakse võrdluselektroodi (VE) ja TE vahel [25]. Tavaliselt kasutatakse materjalide uurimiseks testrakku, mis koosneb õhukesest (150 - 500  $\mu\text{m}$ ) elektrolüütmembraanist, mille eri pooltele on kohakuti paigutatud katood ja anood. Nagu ka mitmete teiste elektrokeemiliste süsteemide uurimisel, on VE paigutamine TOKE elektrokeemilisse ühikrakku probleemne, kuna elektrolüüt on suhteliselt madala juhtivusega ja tehniliselt on VE paigutamine elektrolüüdi sisse sarnaselt Luggini kapillaarile keerukas [26]. Seetõttu pannakse õhukestel planaarsestel TOKE testrakkudel (vt järgmine ptk joonis 2) VE TE-st ja AE-st teatud kaugusele elektrolüüdi pinnale, aga ebaõige paigutuse korral muutub VE-le tajutav potentsiaal vahelduvvoolu sageduse muutudes põhjustades moonutusi impedantsispektrites [25]. Moonutusi, ehk erinevust

mõõdetava impedantsi ja uuritava elektroodi tegeliku impedantsi vahel tekitavad ka erinevused AE ja TE ajakonstantides, polarisatsioonitakistustes, AE ja TE pindalade erinevused ja halb joondatus [27]. Moonutused impedantsspektris võivad viia valede järeldusteni [28].

Moonutuste vältimiseks on lisaks õhukesel elektrolüüdil baseeruvale testrakule välja pakutud erinevaid katserakkude tüüpe, nagu Risø silindrid [29,30], mikroelektroodid [25,29] ja teised konfiguratsioonid [26,28,29], aga enamus nendest ei ole hästi ühilduvad spektroelektrokeemilisteks uuringuteks arendatud *operando* mõõtesüsteemiga [31] ja nende valmistamine on tihtipeale oluliselt keerulisem. Seetõttu on vaja hinnata, millisel määral mõjutavad õhukese elektrolüüdiga konfiguratsiooni ja kasutatavate materjalide takistuslike omaduste korral impedantsspektroskoopilisi mõõtmistulemusi VE asukoht ning AE ja TE omavaheline nihe.

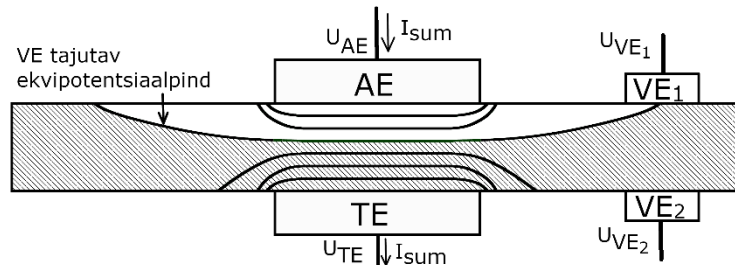
### **2.5.1 Kolmeelektroodse impedantsspektroskoopilise mõõtmise üldpõhimõte**

Testraku summaarse, teatud sagedusel mõõdetud impedantsi (ehk komplekstakistuse) saab jagada kaheks: TE ja AE osaks. TE impedantsi osa sisaldab TE-, elektrolüüt-TE piirpinna ja elektrolüüdi impedantsi kuni  $VE_1$  poolt tajutava ekvipotentsiaalpinna (ala on joonisel 1 märgitud halliga) [27]. AE impedantsi osa on VE ekvipotentsiaalpinna kuni AE voolukollektorini. Joonisel 2 kirjeldatud mudeli korral avalduvad summaarne eksperimentaalselt mõõdetud impedants ( $Z_{sum}$ ) ja elektroodide impedantsid ( $Z_{TE}$  ja  $Z_{AE}$ ) võrrandite 15 kuni 17 järgi [27]. 2-elektroodiselt mõõtes, ehk kui pinget mõõdetakse TE ja AE voolukollektori vahel ning samal ajal lastakse voolu läbi nende, registreeritakse kogu testraku impedants, ehk mõlema elektroodi ja nendevahelise elektrolüüdi impedants,  $Z_{SUM}$  võrrandis 17. Kolmeelektroodiselt mõõtes saadakse impedants  $Z_{TE}$ , mis avaldub võrrandi 15 järgi. AE impedants avaldub sarnaselt, võrrandi 16 järgi [25,27,28]. Kui AE ja TE on erinevates gaasikeskkondades ja VE on AE-st ja TE-st kaugemal kui kolm elektrolüüdi paksust, erineks anoodiruumis ja katoodiruumis kohakuti olevad VE-d vaid Nernsti potentsiaali võrra (joonisel 2  $U_{VE1}=U_{VE2} + \Delta E$ ) [32]. Moonutused impedantsspektroskoopilistes kõverates tekivad, kui  $VE_1$  poolt tajutav ekvipotentsiaalpinna ei ole erinevatel sagedustel mõõtes sama koha peal [27,28]. Selline olukord realiseerub kui AE ja TE on omavahel nihkes või kui AE-l ja TE-l on erinevad aktiivsused, ajategurid või pindalad [25].

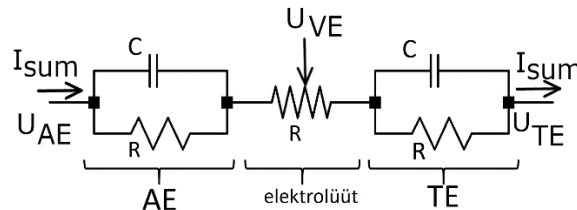
$$Z_{TE} = \frac{U_{TE} - U_{VE}}{I_{sum}} \quad (15)$$

$$Z_{AE} = \frac{U_{AE} - U_{VE}}{I_{sum}} \quad (16)$$

$$Z_{sum} = \frac{U_{TE} - U_{AE}}{I_{sum}} \quad (17)$$



Joonis 2. Kohakuti paiknevate AE ja TE-ga elektrokeemiline rakk. Joonis kirjeldab juhtu, kus AE ja TE on samas keskkonnas ja potentsiaalierinevus AE ja TE vahel tuleneb ainult oksiidioonide voolust läbi elektrolüüdi.

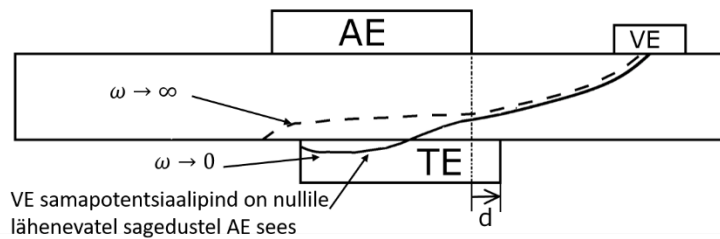


Joonis 3. Lihtsustatud kolmeelektroodset mõõterakku kujutav mudel. Vool läbi AE, TE ja elektrolüüdi on sama ja elektrolüüt käitub pingejagurina.

## 2.5.2 Töö- ja abielektroodi omavahelise nihke mõju eksperimentaalselt mõõdetud impedantsile

Abielektroodi ja tööelektroodi vahelise nihke mõju impedantsispektritele on uurinud Adler, Cimenti, Winkler jt. Kui AE ja TE on samade omadustega ehk elektrokeemiline rakk on sümmeetriline, ei sõltu kaheelektroodset mõõdetud impedantsikõvera kuju AE ja TE omavahelisest nihkest [27,28]. Cimenti jt andmetel muutub kõver väiksemaks, ehk näiline impedants on väiksem kui tegelik impedants [27], aga Adleri andmetel kõvera suurus ei muutu, sest tema modelleeritud juhul olid AE ja TE pindalad võrreldes elektrolüüdikihi suured [28]. Kolmeelektroodset mõõtes muutub TE nihkumisel VE poole (joonisel 4 parameeter  $d$  suurenedes) mõõdetav impedantsikaar väiksemaks ja järjestikune takistus väheneb [27] ning kõvera kuju muutub vähe [27,28]. TE impedantsikõver muutub laiemaks ja jadamisi takistus suureneb, kui TE nihkub VE-st kaugemale (joonisel 4 parameeter  $d$  muutub negatiivsemaks) [27,28]. Adleri andmetel põhjustab  $1/9$  elektrolüüdikihi paksuse suurune TE nihe VE poole  $u$

10% võrra väiksema eksperimentaalse impedantsi ja ühe elektrolüüdikihi paksuse nihke korral on impedantsikaar 50% võrra väiksem [28]. Winkleri jt poolt modelleerimisel saadud muutuste suurused on sarnased [30]. Eelnevast järeldub, et 3-elektroodseks mõõtmiseks piisava täpsusega sümmeetriliste rakkude tegemine umbes 250  $\mu\text{m}$  paksuse elektrolüüdi korral on tavaliste meetoditega (lintvalu, siiditrükk jne) tehniliselt väga keeruline [28,30].



Joonis 4. VE poolt tajutava ekvipotentsiaalijooni sõltuvus ergastusvoolu sagedusest nihkes olevate elektroodidega.  $d$  märgib TE ja AE servade kauguste vahet VE-st. Pidev joon märgib VE poolt tajutavat samapotentsiaalipinda nullile ja katkendlik joon lõpmatuks lähenevatel sagedustel, kui AE ja TE on samast materjalist.

AE ja TE nihkumise mõju TE eksperimentaalsele impedantsile sõltub olulisel määral ka TE ja AE aktiivsuste ja iseloomulike limiteerivate protsesside ajakonstantide erinevusest. Kui samast materjalist AE ja TE korral jäi TE impedantsikõvera kuju AE ja TE nihkumisel peaaegu samaks, siis erinevate omadustega omavahel nihkunud AE ja TE-de korral on moonutused impedantsspektri kujus tunduvalt suuremad. Kui TE on VE-le lähemal kui AE ja AE on TE-st aktiivsem ning limiteeriva protsessi iseloomulik sagedus AE-l suurem kui TE-l, on TE eksperimentaalse impedantsspektri kuju väikeste moonutustega ja impedants väiksem kui tõeline TE impedants [25]. Eksperimentaalne AE impedantsikõver on suurem kui tegelik AE impedants ja sisaldab poolkaart TE karakterse limiteeriva sageduse juures, kui VE poolt tajutav samapotentsiaalipind paikneb osaliselt TE sees [25]. Sama põhjus on ka TE impedantsikaare reaalsest väiksemaks muutumisel. Olukorda kirjeldab joonis 4.

Olulist mõju eksperimentaalsele impedantsile avaldab ka TE ja AE pindalade suhe. Kui AE pindala on suurem kui TE-l ja AE on aktiivsem kui TE ning VE paikneb AE poolsel küljel, on AE eksperimentaalne impedantsspekter väiksem kui tegelik impedants ja peaaegu moonutusteta, aga TE spekter sisaldab lisaks TE iseloomuliku sagedusega kaarele ka moonutust, mille maksimum on AE-le vastav. Olukord on sarnane nihkes olevate võrdsete pindaladega AE ja TE-ga juhul kui VE-le tajutav samapotentsiaalipind paikneb osaliselt AE sees [25].



### **2.5.3 Impedantsikõvera induktiivsed moonutused erinevate aktiivsustega AE ja TE-de korral**

Erineva keemilise koostise ja aktiivsusega materjalidest AE ja TE-ga elektrokeemiliste 3-elektroodsete testrakkude korral leiavad induktiivsed moonutused aset ka siis kui AE ja TE on sama suured ja kohakuti [25,28]. Näiteks, kui VE on AE poolel ja AE-l on väiksem takistus kui TE-l ja ka ajakonstant on väiksem kui TE-l, on TE impedantsikõveral kõrgetel sagedustel induktiivne moonutus ja eksperimentaalse impedantsspektri laius on suurem tegelikust impedantsist ehk üle hinnatud. Samal ajal eksperimentaalne AE impedantsikõvera laius ehk laenguülekande takistus muutub väiksemaks ja tekib induktiivne moonutus madalsageduslikku otsa [25].

Moonutusi ja vigu eksperimentaalsetes impedantsikaartes vähendab elektroodide aktiivsuste vähenemine, elektrolüüdi juhtivuse suurendamine ja elektrolüüdi paksuse suurendamine [25].

### **2.5.4 Võrdluselektroodi paiknemise mõju eksperimentaalsele impedantsile 3-elektroodsel mõõtmisel.**

Nagu eelnevalt mainitud, peaks VE poolt tajutav potentsiaal olema sõltumatu rakendatud voolu sagedusest, aga omavahel nihkes oleva AE ja TE korral see nii ei ole [27,28]. VE nihutamine TE-st kaugemale ei vähenda täiendavalt mõõtmiste vigu, kui VE on AE-st ja TE-st vähemalt kolme elektrolüüdikihi paksuse kaugusel [27,30]. Kui AE on nihkes VE poole, siis vähendab VE TE-le lähedale liigutamine TE impedantsikõvera moonutusi [27]. AE ja TE nihkest tingitud moonutusi vähendab ka rõngakujulise VE kasutamine või AE-st eri suundades paiknevate VE-dega mõõdetud impedantside kombineerimine [29].

VE peaks olema terves VE ulatuses ühtlase potentsiaaliga elektrolüüdi pinnal, sest muidu hakkavad elektrolüüdi pinna potentsiaalierinevuse mõjul VE äärtes toimuma elektrokeemilised reaktsioonid [30]. VE paigutamine võrdse potentsiaaliga pinnale ei ole üldjuhul keeruline [30].

### **2.5.5 Õhukesekihiliste segajuhtelektroodide elektrokeemilise impedantsi mõõtmine**

Keraamilised segajuhtelektroodid võivad olla nii poorsed kui mittepoorsed e. tihedad. Tihedad elektroodid võib jaotada õhukesteks ja paksudeks. Poorsete elektroodide struktuur ja geomeetria on keerulisemad kui tihedate kihtide oma, sest elektroodi pindala ja voolutihedused

poorsete elektrootide eri piirkondades ei ole hästi defineeritud [33], mistõttu on väga keeruline eristada elektrooti poorsusest ja kujust tulenevaid ja ainet ennast kirjeldavaid näitajaid [8,9]. Tihedate elektrootide pindala ja voolu geomeetria on lihtsam ja sobivad seetõttu paremini reaktsioonimehhanismide ja segajuhti kirjeldavate näitajate fundamentaalseteks uuringuteks [33].

Tihedate õhukeste segajuhikihtide mõõtmisel on voolukollektor tihedate, näiteks PLD-sadestamisega tehtud, metalliribadena kas segajuhikihi all või peal [9,33]. Kui vaadelda juhti, kui voolukollektor on segajuhikihi peal, jaguneb elektrooti pind kaheks osaks: voolukollektori alla jäävaks alaks ja katmata segajuhiga alaks [33]. Katmata segajuhiga pinna impedantsikõverat võib olenevalt kihi paksusest ja muudest teguritest mõjutada elektronide liikumise takistus segajuhikihis [9]. Sellest tulenevalt kirjeldab katmata segajuhti kaks mudelit: üks arvestab kihisisest elektroonset takistust ja teine ei arvesta [33].

## **2.5.6 Limiteerivad protsessid õhukesekihilistes segajuhtelektrootides**

Kui soovitakse, et osa uuritava segajuhtmaterjali pinnast oleks avatud (mitte kaetud poorse metallist voolukollektoriga), et seda näiteks spektroskoopiliselt uurida, tuleb voolukollektor paigutada triipudena mingi vahemaa tagant. Voolukollektori triipude või harude vahekauguse suurenedes muutub pinna reaktsiooni kõrval oluliseks elektronide transport segajuhikihis voolukollektorilt aktiivtsentrisse, mistõttu sisaldavad üksteisest kaugel olevate voolukollektori harudega elektrootide mudelid elektronide kihisisese liikumise takistuse komponenti [33]. Mida tihedamalt on voolukollektori harud ja mida suurema elektroonse juhtivusega on segajuhikiht ning mida väiksema pinnareaktsiooni aktiivsusega on aine, seda ühtlasem on segajuhi pinna potentsiaal polariseerimisel [34]. Polariseerijaks võib olla impedantsi mõõtmisel rakendatud vahelduvpinge või raku avatud ahela potentsiaalil erineval potentsiaalil hoidmine koormuse rakendamisel rakule [34]. Piirjuhul, kui segajuhikihil on võrreldes voolukollektori harude kaugusega ja pinna aktiivsusega kõrge elektroonne juhtivus ja pinna potentsiaal muutub polariseerimisel kogu segajuhikihi ulatuses ühtlaselt, siis sellist süsteemi kirjeldavad mudelid a1) ja a2) joonisel 5. Pinna potentsiaali võrdsus voolukollektorist kaugel ja lähedal olevate piirkondade vahel tähendab, et vesiniku oksüdeerimine toimub nendes piirkondades sama kiirusega, mistõttu nimetatakse sellist süsteemi ühedimensionaalseks. Joonisel 5 kirjeldab  $R_{\text{pind}}$  reaktsiooni segajuhi pinnal ja kondensaator  $C_{\text{pind}}$  segajuhi keemilist mahtuvust [33,35]. Kui segajuhi ja elektrolüüdi pinnal on takistus, on skeemis ka segajuht-elektrolüüt pinna takistus  $R_s$ .

$C_{s-EL}$  ja mahtuvus  $C_{s-EL}$  (nagu joonisel a1) näidatud). Kui segajuht-elektrolüüt pinna takistus on null, jääb alles ainult üks paralleelühendus ja mahtuvus  $C_{s-EL}$  läheb  $C_{pind}$  alla nagu skeemil a2) [33]. Skeemile a1) joonisel 5 vastav impedantsikõver on poolkaarekujuline. Impedantsikaare laius ega kuju ei sõltu voolukollektori harude vahekauguse muutusest, kuni süsteem on nn ühedimensionaalne [9].

Kui segajuhi elektroonne juhtivus on madal või kui voolukollektori harud asuvad hõredalt, siis ei ole süsteem enam ühedimensionaalne, sest voolukollektori harudest kaugemal olevate piirkondadeni on elektroonsele voolule (järjestikune) takistus suurem ja seetõttu on nende panused elektroodi aktiivsusesse väiksemad [33]. Kui voolukollektori harud on üksteisest nii kaugel, et nende vahele jääb lõik segajuhi pinda, mis on täielikult inaktiivne, kirjeldab olukorda nn lõpmatu ülekandeliini mudel (mudel d) joonisel 5) [33].  $R_e$  juht. on segajuhi elektroonne eritakistus jagatud kihi paksusega ja  $Y_{lül}$  on kihiga risti olev kompleksjuhtivus, mis kirjeldab hapniku ionide transporti kihiga risti ja pinnal toimuvat elektrokeemilist reaktsiooni.  $Y_{lül}$  on kas skeem b1) või b2). Kui segajuht-elektrolüüt pinnal puuduks takistus, oleks  $Y_{lül}$  võrdne skeemiga b2) [33] ja impedantsikõver oleks tilgakujuline. Impedantsikõvera kuju ei muutu voolukollektori harude vahekauguse muutumisega, kui voolukollektori harude vahele jääb polariseerimata segajuhi pinda (st süsteemi kirjeldab lõpmatu ülekandeliini mudel, d) joonisel 5), aga kõvera laius muutub ruutvõrdeliselt voolukollektori harude kaugusega [9].

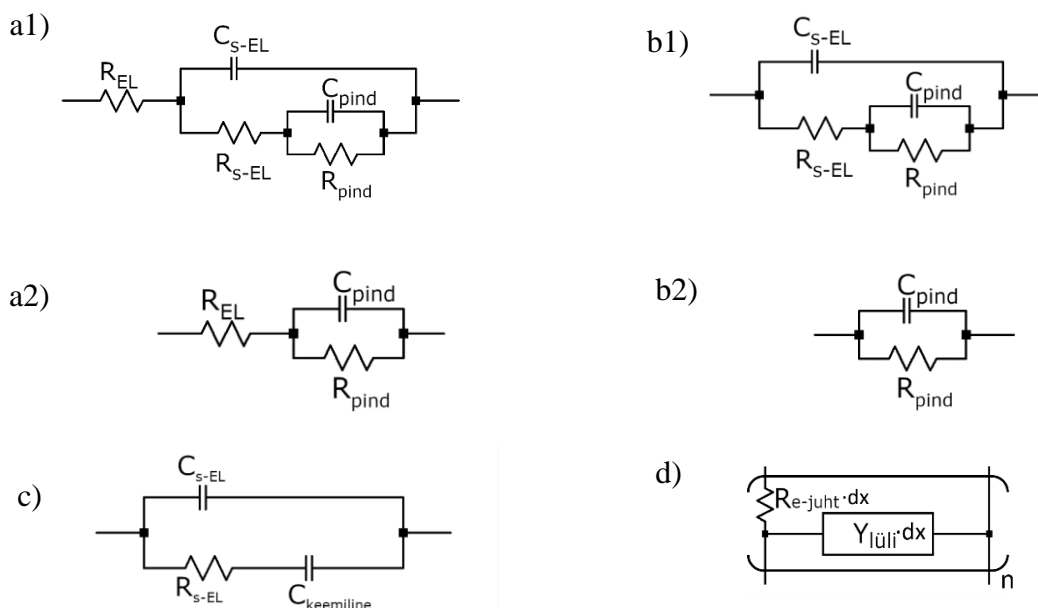
Nende kahe äärmuse vahepealsetel juhtudel on impedantsikõver vahepealse kujuga ja impedantsikõvera laius läheb üle voolukollektori harude vahekaugusest sõltumatust ruutvõrdeliselt sõltuvaks [9].

Kihisisest elektronide transporti arvestav mudel on keerulisem ja tulemused raskemini interpreteeritavad võrreldes juhuga, kui kogu pind on ühesugune, seetõttu on võimaluse korral mõttekas panna voolukollektori harud üksteisele piisavalt lähedale, et kihisisese elektronide transpordi mõju oleks väike [34]. Kihisisese transpordi osa, kust alates (avatud ahela potentsiaali juures mõõdetud) impedantsikõver ühedimensionaalsest juhust oluliselt kõrvale kalduma hakkab on Lynchi ja Liu andmetel juhul, kui impedantsikõver on 0,5 % laiem kui tihedalt paiknevate voolukollektori harudega oleks [34]. Näiteks 1  $\mu\text{m}$  paksuse, 0,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  suuruse summaarse laenguülekandetakistusega ja juhtivusega 1 S/cm segajuhikihi korral peaks voolukollektori harud olema 25  $\mu\text{m}$  vahedega. Polariseeritud elektroodi korral peavad voolukollektori harud üksteisele lähemal olema kui polariseerimata juhul, kui eeldada, et

segajuhi juhtivus jääb samaks [34]. Käesolevas töös uuritud LSCMN-i elektroonne juhtivus suureneb keskkonna oksüdeerivamaks muutumisel [13], mis leiab aset elektroodi pindkihis polariseerimisel ehk voolu läbimisel rakust, vähendades sellega polariseerimise mõju aktiivse piirkonna laiuse vähenemisele.

Voolukollektori ja elektrolüüdi vahele jäävas alas liiguvad laengukandjad ainult risti kihiga. Seetõttu kirjeldab seda piirkonda lihtne skeem c) joonisel 5, kus  $R_{\text{pind}}$  on lõpmata suur (ja pole joonisel näidatud), sest tihe metall katab segajuhi ja ei lase reaktsioonidel toimuda [33].

Kogu elektroodi impedantsspekter on summa erinevaid elektroodi piirkondi kirjeldavatest impedantsspektritest, ehk vastavate piirkondade skeemid on paralleelselt [33].



Joonis 5. Tihedast õhukest segajuhikihist elektroodi kirjeldavad skeemid

a1) ja a2) on ühedimensionaalsed mudelid, kirjeldavad võrreldes voolukollektori harude vahekaugusega suure elektroonse juhtivusega segajuhi katmata pinda. a1) korral on segajuht-elektrolüüt pinnal takistus ja a2) korral ei ole.

b1) ja b2) on korduvad lülid mudelis d)  $Y_{lüli}$  asemel. b1) korral on segajuht-elektrolüüt pinnal takistus ja b2) korral pole.

c) Tiheda metallist voolukollektori alla jäävat osa kirjeldav skeem.

d) Lõpmatu ülekandeliini mudel, kirjeldab segajuhi pinna aktiivsuse ja kihi paksusega võrreldes hõredate voolukollektori harudega segajuhti.  $n \rightarrow \infty$ ,  $dx$  on diferentsaalselt väike lõik voolukollektori haruga ristuv sirgel.

Tähistused:  $C_{pind}$  on segajuht-gaasifaas pinna ja segajuhi keemilise mahtuvuse summa.  $R_{pind}$  (kihiga risti toimuva) ioonse transpordi takistuse ja vesiniku oksüdeerimise reaktsiooni takistuste summa.  $R_{EL}$  on 3-el-selt mõõtes osa elektrolüüdi takistusest,  $C_{s-EL}$  on elektrolüüt-segajuht piirpinna mahtuvus ja  $R_{s-EL}$  segajuht-elektrolüüt pinna takistus.  $C_{keemiline}$  skeemis c) on segajuhi keemilise mahtuvuse ja segajuht-metall pinna mahtuvuse summa. [33]

### 3 Metoodika

#### 3.1 Katserakkude valmistamine

##### 3.1.1 Segajuhtoksiidipulbrite põletussüntees

Pulbrid koostistega  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  valmistati lahuste põletussünteesi meetodil [36].  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kaaluti lähtudes katioonide soovitud stöhhiomeetrilisest vahekorrast ja lahustati Milli-Q vees. Seejärel määrati katioonide kontsentratsioonid lahuses kasutades ICP-MS analüüsi meetodit ja korrigeeriti katiooni kontsentratsioone. Katioonide lahusele lisati iga mooli nitraatioonide kohta 0,7 mooli glütsiini. Glütsiin käitub metalliioonide komplekseerijana ja ei lase neil välja sadeneda. Glütsiin on ka põletussünteesil kütus, mida nitraatioonid oksüdeerivad. Lahused aurutati kokku 80 °C juures magnetsegajal, kuni metalliioonide summaarne kontsentratsioon oli ligikaudu kahemolaarne. Saadud lahused tilgutati tilkhaaval gaasipõletil olevasse Pt-tiiglisse, kus leidis aset reaktsioon nitraatioonide ja glütsiini vahel, tekkisid  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  ja metallioksiidid.

Sünteesitud pulbreid kuumutati veel ahjus (Carbolite RHF 1600) 700 °C juures (Lisa 1 programm 1, kõik termilised töötused viidi läbi õhu käes), et reageerimata osa lõpuni reageeriks. Seejärel 1000 °C juures (Lisa 1 programm 2), et Sr-karbonaadi jäägid lagunek. Pulbriest pressiti kuivpressimise meetodil tabletid, mida paagutati 1500 °C juures õhu käes (Lisa 1 programm 3). Saadud tablette kasutati impulsslasersadestamisel märklaudadena.

##### 3.1.2 Katserakkude valmistamine

Elektrolüütidena kasutati 19 mm-se diameetriga ja 0,25 mm paksust skandiumi ja tseeriumiga stabiliseeritud tsirkooniumdioksiidi (10 mool% Sc, 1 mool% Ce, 89 mool% Zr, tootja Kerafol, edaspidi 10Sc1CeSZ). Elektrolüütide keskele kanti siiditrüki meetodil 8 mm diameetriga ja 7 niiti/mm võrguga GDC pasta kiht (tüüp 4343, ESL ElectroScience) ja paagutati 1300 °C juures õhu käes 5 tundi (Lisa 1 programm 4). GDC-ga poolele kanti 6 mm diameetriga ja 4 niiti/mm võrguga  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) pasta kiht (katood, kodulaboris tehtud pasta) ja paagutati 1050 °C juures 5 tundi (Lisa 1 programm 5).

Elektrolüüditableti teistele pooltele sadestati impulsslasersadestusega (PLD) LSC kihiga kohakuti 6 mm diameetriga ja 1,25 µm paksused  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  kihid. Kihid sadestati substraadi temperatuuri 700 °C ja hapniku

osarõhu  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar juures. Kokku sadestati 144000 impulsi käigus pihustatud ainet. Sihtmärktabletilt ainet pihustava laserimpulsi energiatihedus oli  $3,3 \text{ J/cm}^2$  ja laseri töötamise sagedus 10 Hz. Elektrolüüditabletid olid 7,5 cm kaugusel märklauast.

Võrdluselektroodid tehti elektrolüüdi peale kasutades Pt-pastat ja paagutati  $950^\circ\text{C}$  juures 1 tund (Lisa 1 programm 7). Elektrilise kontakti saamiseks katoodiga ääristati katood Pt voolukollektoriga. Anoodide voolukollektorid siiditrükiti (7 niiti/mm võrguga) 0,5 – 1,0 mm laiuste vahedega 0,2 mm laiuste Pt-pastast või Au pastast triipudena (vt Lisa 3 joonised 10 ja 11). Au-pastaga rakke kuumutati programmi nr 7 järgi (Lisa 1) ja Pt-pastaga programmi nr 6 järgi (Lisa 1). VE-, AE- ja TE-le kinnitati plaatina korral Pt-pastaga 0,1 mm Pt-traadid ja paagutati programmi nr 6 järgi (Lisa 1). Kullast voolukollektoriga kasutati 0,1 mm kuldtraati ja paagutati programmi nr 7 (Lisa 1) järgi. Pildid valmis katserakust on lisas 3 joonisel 10.

### **3.2 Katserakkude impedantsspektroskoopiline mõõtmine**

Katserakkude mõõtmiseks kasutati ProboStat proovihoidjat, Solartron 1260 impedantsspektromeetrit potentsiaadiga Solartron 1287 ja ahju Carbolite RHF. Gaaside voolukiiruste reguleerimiseks kasutati Bronkhorsti F-201CV-100-RAD-11-V gaasivoolukontrollereid. Impedantsspektroskoopilistes mõõtmistes kasutati 10 mV suuruse amplituudiga TE ja VE vahelisele pingele vastavat ergastusvoolu ja mõõdeti sagedustevahemikus 1 MHz kuni 0,1 Hz kümnel sagedusel dekaadi kohta (kokku 71 eri sagedusel). Üksikuid oluliselt degradeerunud rakke mõõdeti 0,003 Hz-ni, et elektroodi takistust täpsemini hinnata. Mõõtmiste ajaline järgnevus ja rakendatud termiline programm ning gaasikeskkonnad on toodud lisas 2.

#### **3.2.1 Pinna mikrostruktuuri ja keemilise koostise karakteriseerimine**

Nii enne kui pärast elektrokeemilisi mõõtmisi uuriti LSCMN-st anoodide pinda SEM-i (skaneeriv elektronmikroskoopia, Zeiss EVO MA15) ja TOF-SIMS-iga (lennuaja sekundaarioonide massispektromeetria, ULVAC-PHI Inc. PHI TRIFT V nanoTOF). Röntgendifraktsioonmõõtmised (XRD) viidi läbi kahe seadmega. Töötlemata impulsslasersadestatud kihti mõõdeti seadmega Bruker-AXS D8  $\theta/2\theta$  meetodil (kiire langemisnurk ja detektori nurk proovi pinnanormaali suhtes võrdsed), kasutati  $\text{Cu K}\alpha_1$  joont ( $1,5406 \text{ \AA}$ ). Vesinikus kuumutatud kihte mõõdeti seadmega Rigaku SmartLab libiseva kiirega (GIXRD) ja  $\theta/2\theta$  meetodiga, mõõtmiseks kasutati  $\text{Cu K}\alpha_1$  joont.

## 4 Tulemuste analüüs

Käesoleva töö eesmärk oli õhukesekihiliste keraamiliste LSCMN tüüpi segajuhtelektroodide elektrokeemiliste omaduste karakteriseerimise metoodika arendamine ja kahe erineva keemilise koostisega elektroodi aktiivsus- ning stabiilsusomaduste määramine. Uuritavate anoodide eeldatust märgatavalt suurem aktiivsus muutsid VE paiknemise ja TE ja AE omavahelise nihke mõju eksperimentaalsetele impedantsspektroskoopilistele karakteristikutele oodatust olulisemaks. Eelduste kohaselt oleks pidanud õhukesekihilise segajuhtelektroodi takistus summaarset protsessi limiteerima ja seega oleks pidanud anoodi takistus lähenema kogu raku takistusele.

Elektroodide paigutus mõjutab TE eksperimentaalse impedantsikaare kuju ja laiust, mistõttu pole anoodi impedantsi ja selle ajalise muutumise mõõtmine elektroodide paigutusest täielikult sõltumatud. Sellele vaatamata saab anoodide impedantse analüüsida, aga peab arvestama, et mõõtmiste alguses võivad eksperimentaalsete impedantsikõverate laiused erineda tõelistest impedantsikõverate laiustest kuni 30% ja anoodi degradeerumisest tingitud takistuste suurenedes elektroodide paigutuse mõju väheneb.

Seetõttu koosneb töö kahest eraldiseisvast osast, milleks on: 1) TE, AE ja VE paiknemise mõju TE eksperimentaalsetele impedantsikõveratele, 2) LSCMN-ga anoodide omadused.

Impulsslasersadestatud anoodide faasilise koostise kontrollimiseks karakteriseeriti sadestatud kihti XRD-ga (vt Lisa 4 joonis 13). Difraktogrammil ei olnud peale elektrolüüdi ja perovskiidi piikide muid reflekse, järelikult sadestumine õnnestus ja anoodide LSCMN-kihid on ootuspärase sünteesitud pulbritele vastavate perovskiitse koostistega.

### 4.1 Elektroodide paiknemise mõju eksperimentaalsetele TE impedantsikõveratele

Esimese aspektina vaadeldi VE ja TE kauguse mõju eksperimentaalsele TE impedantsile. Selleks varieeriti VE kaugust AE-st (ja samaaegselt ka TE-st) kasutades tööelektroodist erinevale kaugusele valmistatud võrdluselektroode ja mõõdeti impedantsspektrid kolmeelektroodses (edaspidi 3-el) konfiguratsioonis ning võrdluseks karakteriseeriti süsteemi kaheelektroodiselt (edaspidi 2-el). Erinevate VE-dega mõõtmised teostati omavahel ajaliselt



lähestikku ja peale erinevate VE-dega mõõtmist korraldati mõõtmist esimesena mõõdetud VE-ga, et saada kinnitust, et uuritava anoodi omaduste muutumine vaadeldavas ajavahemikus on olnud tühine. Kontrollmõõtmised langesid esimesena mõõdetud kõveratega kokku ja seega erinevate võrdluselektroodidega teostatud mõõtmistel saadud andmete erinevus tuleneb mõõteraku geomeetria mõjust mitte tööelektroodi degradatsioonist.

Adleri andmetele toetudes [28] arvestatakse, et 2-el-selt mõõdetud impedantsspekter on tõeline kogu raku impedantsspekter, sest katserakkude elektrolüüdikihi paksus ja AE ja TE nihe on AE ja TE laiuse suhtes väikesed. Kogu raku impedantsspekter avaldub katoodi, anoodi ja elektrolüüdi impedantsspektrite summana. Selles töös kasutatud katoodi summaarne laenguülekandekastis (ehk impedantsikaare laius, edaspidi  $R_{pol}$  või elektroodi takistus) oli 850 °C juures õhu käes  $\sim 0,12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , elektrolüüdi takistus  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (juhtivus  $0,17 \text{ S/cm}$  ja  $250 \mu\text{m}$  paks) ja anoodi  $R_{pol}$  mõõtmise alguses umbes  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (poorse Pt-ga kaetud ala kohta, 3%  $\text{H}_2\text{O}$  + 97%  $\text{H}_2$  keskkonnas). Anoodi takistus suurenes anoodi degradeerumise tõttu ja 12 h hiljem oli umbes  $0,25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Anoodi degradatsioonist tingitud eksperimentaalse impedantsikõvera laiuse muutumist kirjeldatakse peatükis 4.2.

Erinevused erinevate VE-dega mõõdetud impedantsikõverate vahel olid suurimad mõõtmiste alguses (vt mõõtmisprogrammi Lisa 2), kui anoodi  $R_{pol}$  oli väikseim. Anoodi degradeerumisega  $R_{pol}$  suurenes ja 3-el-selt ja 2-el-selt mõõdetud kõverad muutusid sarnasemaks, sest anoodi osakaal kogu raku takistusest kasvas. Lisas 5 joonistel 15 ja 16 on näidatud erinevate VE-dega ja 2-el-sete impedantsikõverate võrdlus suure anoodi  $R_{pol}$  juures ja joonistel 17 ja 18 väikse  $R_{pol}$  juures, joonistelt selgub, et suure anoodi  $R_{pol}$  juures (joonised 15 ja 16) pole vahet 2-el-se ja erinevate VE-dega teostatud 3-el-sete mõõtmiste vahel. VE paiknemise mõju analüüsitakse järgmistes peatükkides.

#### **4.1.1 Kogu raku ja tööelektroodi impedantsikõvera erinevus**

Vastavalt elektroodide takistustele (toodud eelmises peatükis) peaks TE impedants olema väiksem kui kogu elektrookeemilise raku impedants.

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -ga anoodide korral olidki kõik 3-el-selt mõõdetud kõverad väiksemad või võrdsed 2-el-tega. 3-el-selt ja 2-el-selt mõõdetud impedantside erinevust on kirjeldatud täpsemalt peatükis 4.1.2.

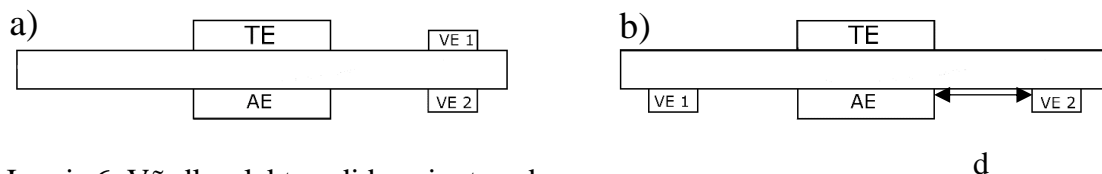
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -ga anoodidega elektrokeemiliste rakkude 2-el-selt mõõdetud impedantsikõverad olid kujult erinevad (madalamad), kui 3-el-sed TE kõverad (vt Lisa 2 joonis 18).  $R_{\text{pol}}$  oli 3-el-selt mõõdetud süsteemis mõnel juhul suurem kui 2-el-se mõõtmise saadud  $R_{\text{pol}}$ . 3-el-selt mõõdetud  $R_{\text{pol}}$  saab 2-el-selt mõõdetud  $R_{\text{pol}}$ -st suurem olla juhul, kui kõrgetel vahelduvvoolu sagedustel on VE tajutav samapotentsiaalipind TE-le lähemal kui nullile lähenevatel sagedustel [27]. Seda efekti võimendab ka suur elektrolüüditakistus. Käesolevas katses oli elektrolüüdi takistus  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  st suurem kui suurim 3-el-se ja 2-el-se mõõtmise  $R_{\text{pol}}$ -de vahe  $\sim 0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Lisa 5 joonis 18), mistõttu on 3-el-se mõõtmise 2-el-sest suurem  $R_{\text{pol}}$  suure tõenäosusega põhjustatud VE poolt tajutavate samapotentsiaalipindade nihkumisega elektrolüüdis ja/või elektrolüüdist abielektroodi sisse (vt käsitlust ptk 2.5.2).

Eksperimentaalsete 2-elektroodsete impedantsikõverate madalamad  $-Z''$  väärtused võrreldes 3-elektroodsetest mõõtmistest saadud impedantsidega ei ole kirjeldatavad VE poolt tajutavate samapotentsiaalipindade liikumisega elektrolüüdis ja ka lihtsad ekvivalentskeemid sellist käitumist ei seleta. Nähtuse olemasolu on näidanud ka Cimenti jt mõõtmised, samas kui nende läbi viidud simulatsioonid ennustasid, et maksimumide komplekstakistuse imaginaarosa ( $Z''$ ) väärtused on 3-el-sel kõveral 2-el-sega sama suured (TE takistus oli lähedane kogu raku takistusele) [25]. Käesoleva töö raames saadud andmestik ei võimalda seda nähtust sügavamalt analüüsida.

#### **4.1.2 Erinevused anoodi- ja katoodiruumis kohakuti paiknevate võrdluselektroodidega mõõtmiste vahel**

Elektrolüütmembraanil AE poolel ja TE poolel kohakuti paiknevate VE-de (nagu joonisel 6 a)) suhtes mõõdetud TE impedantsikõverate kuju erines ainult madalsageduslikus otsas (vt Lisa 5 joonis 19). Kõrgsageduslikud järjestiktakistused (edaspidi  $R_s$ ) olid samad, välja arvatud AE-st ja TE-st 0,3 mm kaugusel olevate VE-dega mõõtes. AE poolel oleva VE suhtes mõõdetud impedantsikõverate kuju oli madalsageduslikus osas 2-el-sete kõveratega kuju poolest samasugune, aga TE poolel oleva VE suhtes mõõdetud impedantsikõverad erinesid 2-el-setest (vt Lisa 5 joonis 19). Kirjeldatud erinevus ei muutu anoodide degradeerumise käigus. Adleri jt järgi peaks anoodi- ja katoodiruumis kohakuti paiknevate VE-dega mõõdetud impedantsikõverad olema identsed, kui need on AE-st ja TE-st vähemalt kolme elektrolüüdikihi kaugusel, sest siis ei muutu potentsiaal elektrolüüdi pinnal enam kauguse suurenedes [32]. On

väga tõenäoline, et väike erinevus AE-st ja TE-st 0,3 mm kaugusel asuvate VE-dega mõõdetud jadamisi takistustes tulenevad VE-de tajutavate samapotentsiaalipindade muutumisest.



Joonis 6. Võrdluselektroodide paigutused

Kohakuti olevate VE-dega mõõdetud impedantsikõverate madalsagedusliku erinevuse põhjus võib olla madalatel sagedustel (kaar umbes 1 Hz juures) tekkivas TE gaasi konversiooni impedantsis, mis on nähtav kui TE ja VE on erinevates gaasikeskkondades [37], ehk kui VE on katoodiruumis või kui mõõdetakse 2-el-selt. Oletust, et madalsageduslik kaar impedantsspektritel on moonutus, toetavad veel kaks asjaolu: 1) madalsagedusliku takistuse muutumatuks jäämine degradatsiooni käigus, 2) moonutus on erinevates katsetes sama suur.

#### 4.1.3 Erinevused katoodi poolel erinevatel kaugustel ja erinevates suundades paiknevate võrdluselektroodidega mõõdetud TE impedantsikõverate vahel

Nagu peatükis 2.5.2 toodud, on eksperimentaalselt mõõdetud impedants tundlik AE ja TE omavahelise joondatuse suhtes, st oleneb sellest, kumma elektroodi serv on VE-le lähemal. Samal pool elektrolüütmembraani AE-st ühes suunas ja vastassuunas paiknevate VE-dega (nagu joonisel 6 b)) mõõdetud impedantsikõveratel erinesid nii  $R_s$  kui  $R_{pol}$  väärtused (vt Lisa 5 joonised 17 ja 18). Varieeriti VE kaugust AE-st ( $d$ , joonisel 6 b)), ei leitud seost  $R_{pol}$  ja VE ning AE vahelise kauguse vahel (vt Lisa 6 joonis 26), mis on kooskõlaline kirjanduse andmetega [32].

Kui VE oli 0,3 mm kaugusel AE-st, tekkis impedantsikõverasse kõrgsageduslik moonutus. Moonutuse võis põhjustada asjaolu, et AE-le ja TE-le lähedal pole elektrolüüdi pinna potentsiaal VE all AE ja TE kaugusest sõltumatu ja muutub sageduse muutudes (rohkem kui AE-st ja TE-st kaugel oleval elektrolüüdi pinnal) [32]. Ka AE-le lähedal oleva VE-ga samas suunas, aga 3,0 mm kaugusel AE-st paikneva VE-ga (vt VE-de paiknemisi Lisa 3 joonis 10) mõõdetud impedantsikõveras oli samas kohas moonutus (vt Lisa 5 joonis 20), mis tähendab, et lähem VE või mõni muu asjaolu võis mõjutada kaugema VE-ga mõõtmist.

Ekspérimentaalselt määratud  $R_{pol}$  ja  $R_s$  olid omavahel seotud: suurema  $R_s$  korral oli ka  $R_{pol}$  suurem (lisa 6 graafikul 27). Suurem  $R_s$  tähendab, et VE tajutav samapotentsiaalipind on

AE-le lähedamal (või osaliselt AE sees) ja seega on tõenäolisem, et TE impedantsikõver sisaldab ka osaliselt AE impedantsi, mistõttu on mõõdetud kõver laiem ja kuju poolest lähedasem 2-el-sele kõverale.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -ga anoodide korral olid suurema  $R_{\text{pol}}$ -ga kõverad 2-el-tele kuju poolest lähedasemad (Lisa 5 joonis 17) viidates sellele, et 3-elektroodne impedantsspekter võib sisaldada osaliselt ka abielektroodi impedantsi.  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -ga anoodide korral pole sarnasust nii hästi näha (Lisa 5 joonis 18).

#### 4.1.4 Järeldused elektroodide paigutamise kohta

Selles töös kasutatud katserakkude elektroodide paigutus ei võimaldanud usaldusväärselt eraldada TE impedantsi kogu raku impedantsist, sest AE ja TE ei paiknenud piisavalt täpselt kohakuti ja võis olla ka väike erinevus elektroodide pindalades. Seetõttu mõõdeti TE tegeliku impedantsspektri asemel midagi TE reaalsest väiksemast ja vähe moonutatud kõverast kuni kogu raku kõverani (mis on sama mis 2-el-ne). Anoodi  $R_{\text{pol}}$  suurenedes degradatsiooni käigus muutusid erinevused erinevate VE-dega mõõdetud kõverate vahel väiksemaks, sest anoodi osakaal kogu raku impedantsist suurenes.

TE impedantsspektri paremaks eraldamiseks kogu raku omast on õhukeste planaarsele elektrolüütidega rakkudega mitu varianti, aga täielikult vabaks kõikidest moonutustest ei saa, nagu on kirjeldatud peatükis 2.5.3. Eesmärk segajuhil õhukesi kihte polariseerida ja nende pinda XPS-i ning impedantsspektroskoopiaga samaaegselt mõõta seab piirangud TE disainile. TE pind peaks olema ühtlaselt segajuhiga kaetud, mistõttu ei saa kasutada mikroelektroode, mille korral oleks TE impedantsikõverate moonutused väiksemad.

Üks võimalus on kasutada suurema paksusega elektrolüüti ja mõõta võrdsete pindaladega AE ja TE-ga. Näiteks 2 mm paksuse elektrolüüdiga oleks 0,25 mm AE ja TE nihkumine, mis oli selles töös suurim AE ja TE nihe, oluliselt väiksema mõjuga kui 0,25 mm paksuse elektrolüütmembraani korral. TE poolele pandud rõngakujulise VE kasutamine võimaldaks vähendada AE ja TE nihkumise mõju [29] ja ei tekiks gaasi konversioonist tingitud moonutust [37]. AE peaks olema võimalikult aktiivne, siis oleks VE samapotentsiaalipind TE lähedal ja TE impedantsikaarde ei teki AE kaare osi. TE AE-st suurema pindalaga tegemine tähendaks, et VE samapotentsiaalipind läheks TE sisse või oleks TE-le lähedal elektrolüüdi sees. Nii saadud impedantsikõverad alahindaks küll TE takistust, aga välistaks TE impedantsspektri segunemise

AE omaga ja eksperimentidest saadud kõvera kuju oleks seetõttu tõelisele lähedane [25]. Mõlemal juhul jäävad TE induktiivsed moonutused alles [25,28].

Võimalik oleks ka kasutada võimalikult aktiivset TE-st suurema pindalaga AE-d ja mõõta 2-el-selt või panna VE TE-le võimalikult lähedale TE poolele ja mõõta 3-el-selt. Elektrolüütmembraan peaks võrreldes TE laiusega olema võimalikult paks, et samapotentsiaalijooned elektrolüüdis sageduse muutudes ei liiguks (ehk ioonne vool oleks TE ümber elektrolüüdis kõigil sagedustel radiaalne). Sellist konfiguratsiooni on kirjeldanud Cimenti jt [25].

## **4.2 LSCMN-st anoodide omadused**

Õhukeste tihedate segajuhtanoodide mõõtmist mõjutab oluliselt voolukollektori kuju (nagu kirjeldatud peatükkides 2.5.5 ja 2.5.6).

LSCMN-st anoodide voolukollektoritena kasutati Pt- ja Au-pastast valmistatud poorseid metallkihte. Poorsete metallkihtide kasutamine voolukollektorina võimaldab segajuhi pinnaga elektroonse kontakti saada väikeste vahemaade tagant, mistõttu ei mõjuta poorse metallikihi alla jääva katmata segajuhi pinna aktiivust segajuhi elektroonne juhtivus ehk segajuhi pind käitub ühtsena (ala kirjeldab ühedimensionaalne mudel, vt ptk 2.5.6). Lisas 7 joonisel 28 on näidatud SEM-i pildid poorsest Pt-st voolukollektori alla jäänud segajuhi pinnast. On näha, et Pt ei ole mööda segajuhi pinda laiali valgunud ja kontaktid on umbes iga 1  $\mu\text{m}$  tagant. Joonisel 29 on näidatud voolukollektori äär. Voolukollektori äärest edasi jääva katmata ala osakaal anoodi impedantsispektris on väike, nagu selgub järgnevates peatükkides.

Poorse metallkolektori kasutamise puudus seisneb tekkivas segajuht-metall-gaasifaas piirjoonte (kolme faasi piirpind) aktiivsuses, mis, juhul kui aktiivsus on suur, varjab segajuht-gaasifaas piirpinna omadused ja mõõdetavad impedantsikõverad kirjeldavad kolme faasi piirpinna omadusi ja on seetõttu kasutatud/eksitavad segajuht-gaasifaas pinna uurimisel.

### **4.2.1 Anoodi voolukollektori koostise mõju impedantsikõveratele**

Voolukollektori materjali mõju hindamiseks anoodi summaarsetele omadustele tehti poorsest platinast voolukollektori kõrvale katse poorsest kullast voolukollektoriga (vt Lisa 3 joonis 11). Sama koostisega segajuhikihi peal sama pindalaga voolukollektoriga oli kullast

voolukollektoriga rakul  $R_{pol}$  kolm korda suurem kui Pt-st volukollektorite korral (vt Lisa 5 joonis 21). Erinevus tuleneb põhiliselt Pt- või Au-segajuht-gaasifaas piirpinna katalüütiliste aktiivsuste erinevusest (küllaga on aktiivsus madalam). Erineb veel ka metalliosakeste suurus segajuhi pinnal, sest Au on madalama sulamistemperatuuriga ja seetõttu ühinevad Au-osakesed kiiremini, mille tagajärjel on segajuht-metall-gaas piirjoone pikkus volukollektoriga kaetud ala pindalaühiku kohta väiksem. See ei puuduta kirjeldatud lühiajalisi Pt-Au võrdluskatseid, aga pikaajaliste katsete korral täheldati Au ümbersadenemist LSCMN-i pinnale. Lisas 8 joonisel 32 on toodud pildid kullast võrguga volukollektoriga anoodidest enne ja pärast mõõtmist. Metall-LSCMN-gaasifaas pinna omaduste olulisust limiteeriva protsessi omaduste dikteerimisel näitavad ka Arrheniuse sõltuvuste erinevad tõusud Au ja Pt korral (vt Lisa 9 joonis 33).  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Cr_{0.49}Mn_{0.49}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$ -ga ja  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ -ga olid Pt-voolukollektoritega rakkude Arrheniuse sõltuvuste sirgete tõusud lisas 9 joonisel 33 sisuliselt samad, (see tähendab, et limiteeriv protsess on sama aktivatsioonienergiaga). Erinev aktivatsioonienergia Au-ga ja Pt-ga ning sama aktivatsioonienergia erinevate segajuhtidega Pt-voolukollektoritega viitab, et enamik mõõdetud aktiivsusest tuleneb Pt-segajuht-gaas piirpinna omadustest ning segajuhi koostis ei mõjutanud protsessi oluliselt. Teades et Au-ga anoodi aktiivsus on kolm korda madalam kui Pt-ga ja et segajuhi pindala on neil sama, moodustab LSCMN-i pinna aktiivsus maksimaalselt 1/3 Pt-ga elektroodi aktiivsusest (juhul kui Au-LSCMN-gaas piirjoone aktiivsus oleks null). Reaalsem on, et Au-LSCMN-gaas piirjoontel on mõningane aktiivsus, sest Pt-YSZ ja Au-YSZ metallkeraamikast anoodide aktiivsuste suhe vesinikus on  $\sim 3$  [38]. Eelnev arutlus ja LSCMN kihi kehv elektroonne juhtivus näitavad, et Pt-kollektoriga rakkude korral on poorse Pt-ga katmata LSCMN-i pinna osakaal summaarses anoodil toimivas protsessis tühine ja 2/3 kuni kogu aktiivsus tuleneb Pt-LSCMN-gaasifaas piirjoontest. Samas ei ole erinevate segajuhtide korral impedantsikõverad omavahel identsed (käsitletud peatüki 4.2.3 all), mis näitab, et segajuhi koostis siiski omab tähtsust.

#### 4.2.2 Segajuhtanoodide degradeerumine

Põhiline erinevus eri segajuhtidega anoodide vahel tekkis pikaajalisel hoidmisel 850 °C juures niisutatud vesinikus. Mõlemate materjalidega anoodid degradeerusid, aga  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Cr_{0.49}Mn_{0.49}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$ -ga degradeerus kiiremini. Lisas 10 joonistel 34 ja 35 on kujutatud mõlemast materjalist anoodide  $R_{pol}$ -de sõltuvus ajast, lisas 5 joonistel 22 ja 23 on toodud degradeerumise read impedants-spektrite kujul. Impedantsikõverate maksimumi sageduse muutumatuks jäämine lühiajalisel degradeerumisel viitab limiteeriva protsessi

mehhanismi samaks jäämisele ja maksimumi sageduse muutumine pikema degradeerumise korral protsessi muutumisele. Degradeerumine tuleneb osalt segajuhi enda lagunemisest ja osalt Pt ümberkristalliseerumisest pinnal, mis vähendab kolme faasi piirjoone pikkust ja seeläbi aktiivsust. Võimalik on ka Pt-LSCMN-gaasifaas piirjoone saastumine.

Pt-osakeste kasvamisest või saastumisest tingitud impedantsi suurenemise osa hindamiseks valmistati YSZ pinnale kantud anoodi voolukollektori kujuliste poorsest Pt-st elektroodidega sümmeetriline katserakk (vt Lisa 3 joonis 12) ja jälgiti kogu raku takistuse muutumist niisutatud vesiniku keskkonnas 850 °C juures. On teada, et YSZ ja Pt on stabiilsed ja seega saab takistuse kasvamise põhjustada vaid Pt-osakeste kasvamine YSZ pinnal või kolme-faasi piirpinna saastumine. Vaatamata Pt-YSZ ja Pt-segajuht pindade erinevusele võiks Pt-osakeste kasvamine toimuda sarnaselt Pt-osakeste kasvamisele segajuhil. Elektroodi  $R_{pol}$  oli alguses 250  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , mis on võrreldes segajuht-Pt pinna takistusega 0,15  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  (vt Lisa 10 joonis 35) väga suur. Pt-YSZ elektroodi takistus suurenes piirangule läheneva eksponendi kujuliselt (vt Lisa 10 joonis 36), samas kui LSCMN-ga anoodide takistus kasvas algul lineaarselt ja siis eksponentsiaalselt (vt Lisa 10 joonis 34). Erinevus degradeerumises viitab asjaolule, et LSCMN-ga rakkudel ei ole Pt-osakeste kasv pikajalisel mõõtmisel täheldatud eksponentsiaalse aktiivsuse languse põhjus.

Degradeerumise põhipõhjus on segajuhi lagunemine Pt lähedases segajuhi aktiivsoonis. Erineva aja niisutatud vesiniku käes viibinud ja eri mõõtmisprogrammi läbinud rakkude segajuhikihtidest ja töötlemata PLD-sadestatud kihist tehtud SEM-i pildid (Lisa 7 joonised 30 ja 31), näitavad, et ka voolukollektorist kaugemale jääv ja seega polariseerimata segajuht laguneb ning aja jooksul erinevused töötlemata pinnast suurenevad.  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -ga ebastabiilsust kinnitavad ka vesinikus kuumutatud pulbrile tehtud XRD ja vesinikus kuumutatud impulsslasersadestatud kihile tehtud XRD ja GIXRD mõõtmised (vt Lisa 4 joonised 13 ja 14): tekkisid uued faasid. PLD-kihi GIXRD mõõtmised näitasid LSCMN-i lagunemisel tekkinud  $\text{SrLaMnO}_4$  faasi piike ( $\text{SrLaMnO}_4$  on Ruddlesden-Popperi tüüpi perovskiit). Üksikuid viiteid LSCMN-tüüpi ainete ebastabiilsusele tugevalt redutseerivas atmosfääris ~850 °C juures võib leida ka kirjandusest [19,21].

#### **4.2.3 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ ja $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ võrdlus**

Tiheda õhukesekihilise LSCMN anoodi aktiivsuse defineerib põhiliselt LSCMN-i, Pt-osakeste ja gaasifaasi piirpinna pikkus ja laius (vt ptk 4.2.1). Kuna siiditrüki meetodil

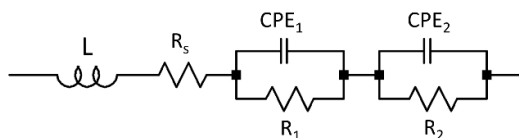
valmistatud voolukollektori omadused olenevad kasutatud Pt-pasta vanusest, reoloogilistest omadustest ja pasta pealekandmise liigutuste erinevusest, ei ole kõik sama segajuhikihiga rakud sama aktiivsusega. Oletus, et kogu aktiivsus sõltub vaid Pt-pastaga kaetud ala pindalast, ei pidanud paika, seda näitab poorse Pt pindalaga läbi korrutatud kateserakkude  $R_{pol}$ -de ja kogu elektroodi kohta arvutatud  $R_{pol}$ -de graafikute võrdlus (vt Lisa 10 joonis 35 a) ja b)).  $R_{pol}$ -de hajuvus on graafikutel sarnane. Tulemuste reprodutseeritavust vähendas VE-de kasutamine, sest ei ole teada, milline osa kogu raku impedantsspektrist iga raku korral registreeriti (see võib olla osa TE-st impedantsspektrist kuni kogu raku spekter).

Sama LSCMN segajuhiga ja samasuguse Pt-voolukollektoriga 3-el-selt mõõdetud impedantsikõverad erinesid omavahel kujult vähe, küll aga varieerus olulisel määral  $R_{pol}$  väärtus (vt Lisa 10 joonis 35), (ilmselt Pt-kollektori mikrostruktuuri erinevustest tingitud erinevused). Lisas 5 on joonistel 19 ja 24 toodud Pt-st voolukollektoriga rakkude impedantsspektroskoopilised kõverad.  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$  korral olid kõikide impedantsikõverate maksimumide sagedused 50 – 100 Hz ja sagedused olid suurema kõvera laiusega kõveratel väiksemad.  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Cr_{0.49}Mn_{0.49}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$ -ga olid maksimumid ~12 Hz. Mõlemal jäi maksimumi sagedus lühiajalise (12 h) degradatsiooniga samaks ja vähenes pikajalisega (alates 40 h) (vt Lisa 5 jooniseid 22 ja 23). Erinevus oli ka eri koostisega LSCMN anoodide kõverate kujus (lisas 5 joonisel 25 on toodud impedantsikõverate võrdlus), aga  $R_{pol}$ -d ei erinenud omavahel rohkem kui sama segajuhiga eri katsete vahelised erinevused (vt Lisa 10 joonis 35). Seega, erineva koostisega LSCMN elektroodid erinesid küll iseloomuliku relaksatsioonisageduse poolest, mis näitab nende erinevat aktiivsust ja elektrokeemilist käitumist, aga iga konkreetse elektroodi takistuse defineerib praeguse valmistamismetoodika juures suurel määral kontakpinna pikkus/kvaliteet Pt voolukollektori ja segajuhi vahel.

#### 4.2.4 Mudelettekujutus impedantsikõveratest

Eelnev arutlus (peatükis 4.2.1) näitas, et anood on ühedimensionaalne ja koosneb paralleelsetest Pt-LSCMN-gaas piirjoone ja Pt-voolukollektori all oleva katmata LSCMN-i pinna aktiivustest. Elektroodi limiteerivate protsesside modelleerimiseks kasutati eksperimentaalsete impedantsikõverate üldise kuju pärast ühedimensionaalset mudelit (vt joonis 7), kus on kaks järjestikust limiteerivat protsessi (kaks poolkaart).





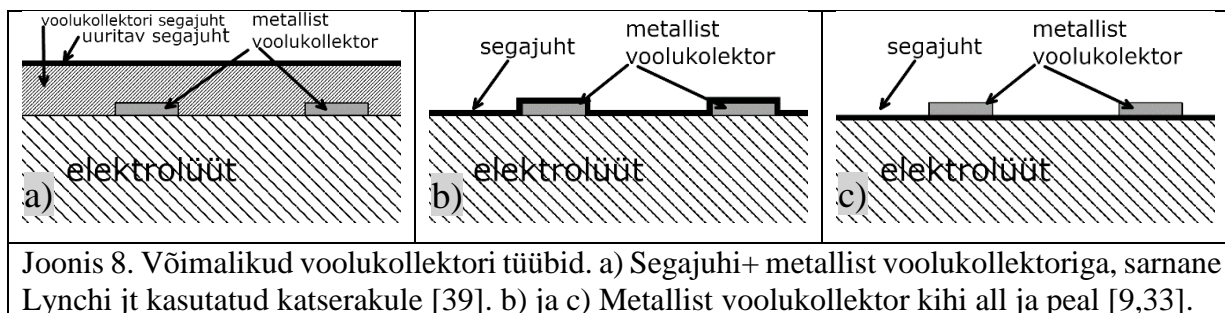
Joonis 7. Modelleerimiseks kasutatav ekvivalentskeem. CPE on konstantse faasi element, kirjeldab mitteideaalset mahtuvust.  $R_s$  järjestikune takistus,  $R_1$  ja  $R_2$  poolkaarte laiused,  $L$  induktiivsus.  $R_{pol} = R_1 + R_2$ .

Esialgset degradeerumist modelleeriti lisas 5 joonisel 22 kujutatud impedantsikõverate korral mudeliga joonisel 7. Modelleeriti sagedustevahemikus 3 Hz kuni 63 kHz, sest madalamatel sagedustel on segav gaasi konversiooni impedantsi moonutus ja kõrgematel sagedustel ei kirjelda induktiivsus enam elektrodide ühendamiseks kasutatud traatide omadusi piisavalt täpselt. Modelleerimise kvaliteeti iseloomustav parameeter  $\chi^2$  oli väiksem kui  $5 \cdot 10^{-4}$ . Modelleeritud rakkude eksperimentaalsed kõverad joonistel 22 a) on selgelt väljendunud  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (aine B) korral üks poolkaar maksimumiga 50 Hz ja  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -ga (aine A) korral 10 Hz juures. Teise, kõrgema iseloomuliku sagedusega poolkaare kuju moonutab mõõtesüsteemi traatide induktiivsus (joonisel 7 tähis L).  $R_s$  kirjeldab nii traatide kui ka elektrolüüdi takistust. Modelleerimisel võeti konstantseteks konstantse faasi elementide  $\alpha$  (CPE-P) väärtused, induktiivsus  $L$  ja  $R_s$ . Vaadeldi poolkaarte laiuste ( $R_1$  ja  $R_2$ ) ning mahtuvust kirjeldavate  $Q_1$  ja  $Q_2$  tegurite muutumist. Vaata jooniseid 37 ja 38 lisas 11.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (aine B) korral jäi kõrgema sageduse poolkaar  $Q$  (ehk  $Q_1$ ) väärtus konstantseks, madalama sagedusala  $Q$  (ehk  $Q_2$ ) väärtus vähenes ajas.  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -ga (aine A) vähenes mõlema poolkaare  $Q$  väärtus. Graafikul 37 on näha poolkaarte laiuste muutumine,  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  korral (B) toimus degradeerumine kiiremini, mida näitab ka joonis 22 lisas 5. Võib väita, et kõrgsagedusliku poolkaare parameetrid olulisel määral ei muutu või muutuvad vähe. Kõrgsageduslikus alas aset leidvad limitatsioonid on tüüpiliselt iseloomulikud massitranspordile tahkises. Materjali pindkihi lagunemisel saavad kannatada ka pinna lähedal tahkises aset leidvad protsessid. Madalsageduslikud limiteerivad protsessid karakterse maksimumiga 10–50 Hz juures võivad suure tõenäosusega olla seotud elektrokeemilises reaktsioonis osalevate komponentide adsorptsiooni ja desorptsiooniga.

Põhjendatumate järelduste tegemine limiteerivate protsesside kohta nõuab põhjalikumat andmestikku (sh mõõtmisi erinevatel vesiniku osarõhkudel), jääb käesoleva töö ulatusest välja ja polnud selle töö eesmärk.

### 4.3 Erinevad voolukollektori tüübid

Eelnevast selgus, et poorsest Pt-st voolukollektori kasutamine põhjustas vähemalt 2/3 anoodi aktiivsusest. Segajuhi enda omaduste mõõtmiseks peab järelikult LSCMN-i korral kasutama väiksema kolme faasi piirpinna pikkusega voolukollektorit. Ideaaljuhul võimaldaks voolukollektor segajuhi pinda ühtlaselt polariseerida, aga LSCMN-i elektroonsete ja ioonsete juhtivuste juures on seda keeruline saavutada. Tavalistel metallist (vt joonis 8 b) ja c)) voolukollektoritel on mõned puudused (nagu kirjeldatud peatükis 2.5.6). Seetõttu võiks voolukollektor olla LSCMN-i kihi all ja koosneda metallist voolukollektorist ja selle peale kantud tihedast heade juhtivusomadustega ja keemiliselt ning soojuspaisumiskoefitsientilt sobivast segajuhikihist. Sarnast, aga metallist harudeta segajuhist voolukollektorit on kirjeldanud Lynch jt [39]. Voolukollektori segajuhi kõrge ioonne ja elektroonne juhtivus ühtlustaks kogu pinna potentsiaali, mistõttu polariseerimine ei mõjutaks LSCMN-i (või mõne teise uuritava segajuhi) aktiivse ala laiust ja seetõttu oleks polariseeritud elektroodi impedantside mõõtmised võrreldavad polariseerimata anoodi mõõtmisega. Lahenduks ka Neningi jt kirjeldatud [33] aktiivse ala muutumise probleem voolu sageduse muutmisel, mis metallist voolukollektoritega on paratamatu. Uuritava segajuhi impedantsikõvera kuju lihtsustumine võimaldaks segajuhi omadusi täpsemini uurida. Mõnevõrra probleemsed on teise segajuhi kasutamisega tekkivad uute piirpindade mahtuvused ja takistused ning voolukollektori segajuhi enda keemiline mahtuvus.



## Kokkuvõte

Töös mõõdeti impedantsspektroskoopiat kasutades kahte B-saidis Ni-ga dopeeritud oksiidioon- ja elektronjuhtivusega perovskiitset LSCM-tüüpi TOKE anoodimaterjali  $((\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  ja  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ), mida aktiveeriti Ni väljalahustamise meetodit kasutades. Mõõtmiseks kasutati õhukese (250  $\mu\text{m}$ ) elektrolüütmembraaniga testrakke, kus anoodid sadestati impulsslasersadestamise meetodiga õhukeste tihedate kihtidena elektrolüüdile ja katoode kanti siiditrüki meetodil võrdse pindalaga (arvestades meetodi ebatäpsust) elektrolüüdi teisele poolele kohakuti anoodiga. Uuriti võrdluselektroodi paiknemise mõju kirjeldatud konfiguratsiooni korral kolmeelektroodiselt mõõdetud anoodi impedantsikõveratele. AE poolel AE-st eri suundades paiknevate VE-de poolt tajutavad potentsiaalid erinesid väikse AE ja TE vahelise nihke tõttu, mistõttu oli VE kasutamine anoodi impedantsivastuse eraldamisel kogu raku vastusest ebatäpne. TE impedants ei sõltunud VE ja AE vahelisest kaugusest, kui VE kaugus uuritavast elektroodist oli üle teatud piiri. Impedantsikõverate moonutused muutusid väiksemaks TE impedantsi kasvades, st TE osakaalu kasvuga kogu raku impedantsspektris.

Anoodi voolukollektorina kasutati poorseid Pt- ja Au-elektroode. Metallelektroodide kasutamine tekitas metall-segajuht-gaasifaas piirjooned, mille katalüütiline aktiivsus muutis anoodid väga aktiivseteks ( $R_{\text{pol}} = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , poorse Pt-ga kaetud ala kohta, võrreldav poorsete elektroodidega). Anoodide aktiivsus langes ajas suhteliselt kiiresti, põhiliselt perovskiitse LSCMN-i lagunemise tõttu. Libiseva kiirega röntgenstruktuuranalüüsil tuvastati Ruddlesden-Popperi faasi teke.

## Summary

In this work impedance spectroscopy was used to measure two LSCM-type MIEC perovskite SOFC anode materials doped with Ni on the B-site ((La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.49</sub>Mn<sub>0.49</sub>Ni<sub>0.02</sub>O<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>). The anodes were activated by exsolution. For measuring the MIEC-s, test cells with thin (250 μm) planar electrolytes, where thin dense anodes were made using pulsed laser deposition, were used. Cathodes were screen printed onto another sides of the electrolytes with the same area (considering the method's imprecision) as anodes, aligned with anodes. The effect of reference electrode (RE) placement on working electrode's (WE) experimental impedance data using cells described above was also studied. RE-s placed on counter electrode (CE) side of the electrolyte and onto opposite sides of the CE probed different potentials, because of small misalignment of WE and CE. Because of this, RE was ineffective in separating WE's impedance spectrum from the cell's spectrum and WE's spectrum didn't depend on RE's distance from CE, till the distance was larger than a minimal value. The distortions in WE spectra decreased with the increase in the ratio of WE impedance and cell impedance.

Porous Au and Pt current collectors were used for anodes. The use of porous current collectors lead to the formation of metal-MIEC-gas phase boundaries, which catalytic activity made anodes very active ( $R_{pol} = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , per area covered with porous Pt, comparable to porous electrodes). Anode's activity decreased fairly rapidly, mainly because of decomposing of LSCMN. GIXRD analysis showed that Ruddlesden-Popper phase was formed.

## Kasutatud kirjandus

1. Atkinson A., S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, Advanced anodes for high-temperature fuel cells, *Nat. Mater.* 3 (2004) 17–27.
2. A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora, Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20 (2013) 430–442.
3. Battelle Memorial Institute, Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 kW Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications, 2016.
4. M.C. Tucker, Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review, *J. Power Sources.* 195 (2010) 4570–4582.
5. D. Neagu, T.-S. Oh, D.N. Miller, H. Ménard, S.M. Bukhari, S.R. Gamble, R.J. Gorte, J.M. Vohs, J.T.S. Irvine, Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8120.
6. L. Thommy, O. Joubert, J. Hamon, M.T. Caldes, Impregnation versus exsolution: Using metal catalysts to improve electrocatalytic properties of LSCM-based anodes operating at 600 °C, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 14207–14216.
7. P. Steiger, D. Burnat, H. Madi, A. Mai, L. Holzer, J. Van Herle, O. Kröcher, A. Heel, D. Ferri, Sulfur Poisoning Recovery on a Solid Oxide Fuel Cell Anode Material through Reversible Segregation of Nickel, *Chem. Mater.* 31 (2019) 748–758.
8. F.S. Baumann, J. Fleig, G. Cristiani, B. Stuhlhofer, H. Habermeier, J. Maier, Quantitative Comparison of Mixed Conducting SOFC Cathode Materials by Means of Thin Film Model Electrodes, (2007) 931–941.
9. C. Chen, D. Chen, W.C. Chueh, F. Ciucci, Modeling the impedance response of mixed-conducting thin film electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11573.
10. J.B. Goodenough, Y.-H. Huang, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 173 (2007) 1–10.
11. M. Liu, M.E. Lynch, K. Blinn, F.M. Alamgir, Y. Choi, Rational SOFC material design: new advances and tools, *Mater. Today.* 14 (2011) 534–546.
12. J.T.S. Irvine, D. Neagu, M.C. Verbraeken, C. Chatzichristodoulou, C. Graves, M.B. Mogensen, Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers, *Nat. Energy.* 1 (2016) 15014.
13. T. Jardiel, M.T. Caldes, F. Moser, J. Hamon, G. Gauthier, O. Joubert, New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$  and  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics.* 181 (2010) 894–901.
14. R.J. Gorte, J.M. Vohs, Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 236–244.
15. J.-S. Kim, V. V. Nair, J.M. Vohs, R.J. Gorte, A study of the methane tolerance of LSCM–

- YSZ composite anodes with Pt, Ni, Pd and ceria catalysts, *Scr. Mater.* 65 (2011) 90–95.
16. D. Neagu, G. Tsekouras, D.N. Miller, H. Menard, J.T.S. Irvine, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry, *Nat. Chem.* 5 (2013) 916–923.
  17. J. Bøgild Hansen, J. Rostrup-Nielsen, Sulfur poisoning on Ni catalyst and anodes, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.), *Handb. Fuel Cells Fundam. Technol. Appl.*, 5th ed., John Wiley & Sons, 2009: pp. 957–969.
  18. S. Boulfrad, M. Cassidy, E. Djurado, J.T.S. Irvine, G. Jabbour, Pre-coating of LSCM perovskite with metal catalyst for scalable high performance anodes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 9519–9524.
  19. M. van den Bossche, S. McIntosh, Pulse Reactor Studies to Assess the Potential of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.4</sub>X<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (X = Co, Fe, Mn, Ni, V) as Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cell Anodes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5856–5865.
  20. C. Ruan, K. Xie, A redox-stable chromate cathode decorated with in situ grown nickel nanocatalyst for efficient carbon dioxide electrolysis, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1929–1940.
  21. D. Papargyriou, J.T.S. Irvine, Nickel nanocatalyst exsolution from (La,Sr)(Cr,M,Ni)O<sub>3</sub> (M = Mn, Fe) perovskites for the fuel oxidation layer of Oxygen Transport Membranes, *Solid State Ionics*. 288 (2016) 120–123.
  22. T. Delahaye, T. Jardiel, O. Joubert, R. Laucournet, G. Gauthier, M.T. Caldes, Electrochemical properties of novel SOFC dual electrode La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, *Solid State Ionics*. 184 (2011) 39–41.
  23. L. Deleebeeck, J.L. Fournier, V. Birss, Comparison of Sr-doped and Sr-free La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3±δ</sub> SOFC Anodes, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 1229–1237.
  24. J.R. Macdonald, W.B. Johnson, *Impedance spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2005.
  25. M. Cimenti, V.I. Birss, J.M. Hill, Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. II. Effect of Electrode Activity and Relaxation Times, *Fuel Cells*. 7 (2007) 377–391.
  26. G.J. Offer, P. Shearing, J.I. Golbert, D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, Using electrochemical impedance spectroscopy to compensate for errors when measuring polarisation curves during three-electrode measurements of solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 7614–7621.
  27. M. Cimenti, A.C. Co, V.I. Birss, J.M. Hill, Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. I – Effect of Cell Geometry, *Fuel Cells*. 7 (2007) 364–376.
  28. S.B. Adler, Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E166.
  29. J. Rutman, I. Riess, Placement of reference electrode in solid state electrolyte cells, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 913–918.

30. J. Winkler, Geometric Requirements of Solid Electrolyte Cells with a Reference Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1184.
31. G. Nurk, K. Kooser, S. Urpelainen, T. Käämbre, U. Joost, M. Kodu, I. Kivi, R. Kanarbik, E. Kukk, E. Lust, Near ambient pressure X-ray photoelectron - and impedance spectroscopy study of NiO - Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> anode reduction using a novel dual-chamber spectroelectrochemical cell, *J. Power Sources.* 378 (2018) 589–596.
32. S. Adler, Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators, *Solid State Ionics.* 134 (2000) 35–42.
33. A. Nenning, A.K. Opitz, T.M. Huber, J. Fleig, A novel approach for analyzing electrochemical properties of mixed conducting solid oxide fuel cell anode materials by impedance spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22321–22336.
34. M.E. Lynch, M. Liu, Investigation of sheet resistance in thin-film mixed-conducting solid oxide fuel cell cathode test cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 5155–5166.
35. F. BAUMANN, J. FLEIG, H. HABERMEIER, J. MAIER, Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub> model electrodes, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 1071–1081.
36. N.P. Bansal, Z. Zhong, Combustion synthesis of Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-x</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-x</sub> nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes, *J. Power Sources.* 158 (2006) 148–153.
37. S. Primdahl, Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes, *J. Electrochem. Soc.* 145 (2006) 2431.
38. J. Rossmeisl, W.G. Bessler, Trends in catalytic activity for SOFC anode materials, *Solid State Ionics.* 178 (2008) 1694–1700.
39. M.E. Lynch, L. Yang, W. Qin, J.-J. Choi, M. Liu, K. Blinn, M. Liu, Enhancement of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> durability and surface electrocatalytic activity by La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3±δ</sub> investigated using a new test electrode platform, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2249.

## **Tänuavaldused**

Tänan oma juhendajat Gunnar Nurka. Soovin tänada veel Margus Kodu, Päärn Paistet, Priit Möllerit, Indrek Kivi, Kalle Kirsimäed, Jaan Aruvälja, Ove Korjust ja Martin Maidet, kes kõik on selle töö valmimisele kaasa aidanud.

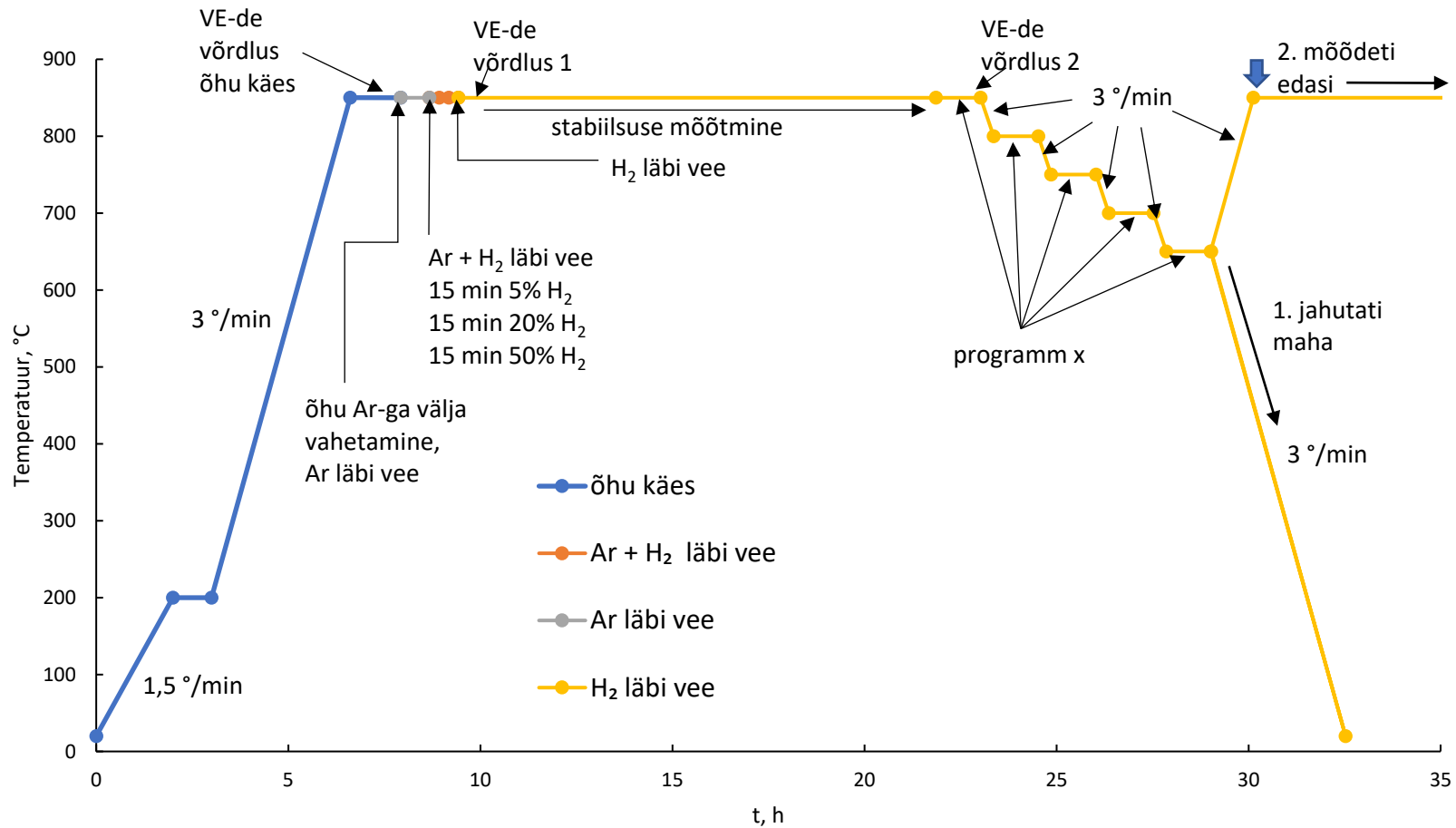


## Lisad

### Lisa 1 Termilise töötuse programmid

Programmi nimi	Temperatuuri tõusu kiirus, °C/min	Seatud temperatuur, °C	Hoidmise aeg seatud temperatuuril, h
1. LSCMN pulbrite programm 1			
	1	700	2
	1	20	
2. LSCMN pulbrite programm 2			
	3	1000	2
	3	20	
3. Pressitud sihtmärkide paagutus			
	2	1500	8
	2	20	
4. GDC paagutamine			
	1,5	200	1
	2,5	1100	
	5	1300	5
	3	1100	3
	3	20	
5. LSCO paagutamine			
	2,5	1050	5
	2,5	20	
6. Pt-pasta paagutamine			
	1,5	200	1
	3	950	1
	3	20	
7. Au-pasta paagutamine			
	1,5	200	1
	2	850	1
	2	20	

## Lisa 2 Katserakkude mõõtmise programm

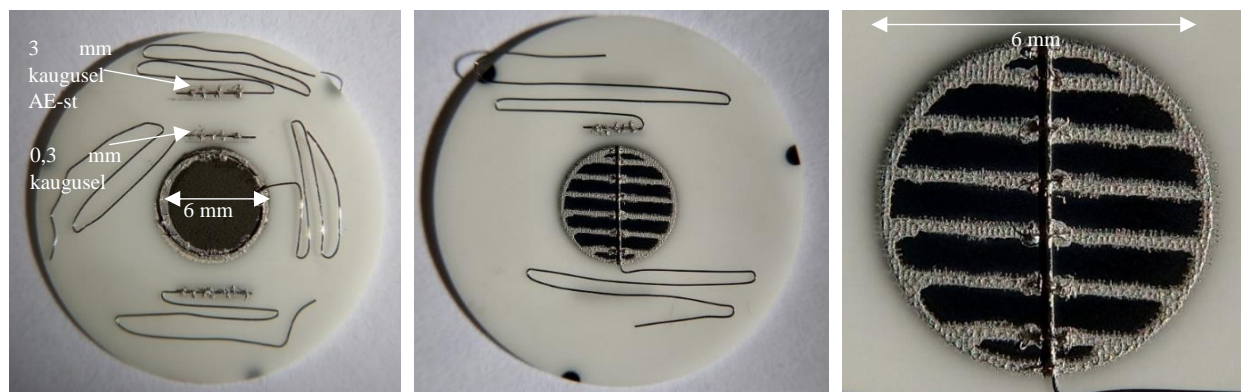


Joonis 9. Katserakkude mõõtmise programm. Temperatuurisõltuvuse mõõtmise programmi täpsustus on järgmisel lehel. Impedantsikõveraaid mõõdeti avatud ahela potentsiaail (välja arvatud temperatuurisõltuvuse raames), gaaside vahetamise ümbruses iga 5 minuti tagant ja mujal iga tunni tagant. Pärast temperatuurisõltuvuste mõõtmist jätkati mõõtmist 850 °C juures (joonisel tähistatud nr 2-ga) või lõpetati mõõtmised ja jahutati maha (joonisel nr 1). Sinine nool näitab pikaajalise stabiilsuse mõõtmise algust.

Temperatuurisõltuvuse mõõtmise programm eelmisel lehel:

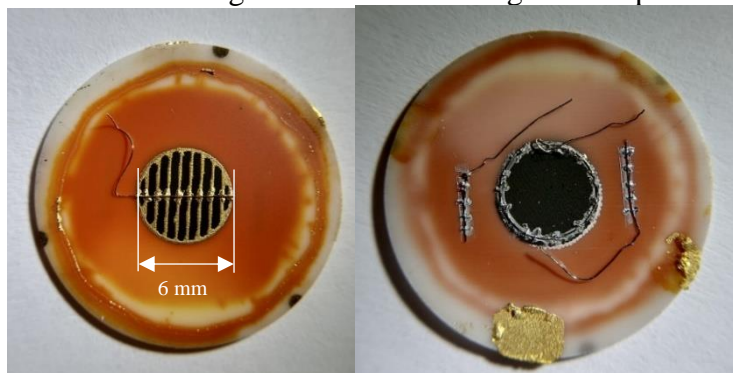
- 1) Tsükliline voltamperogramm -0,7 V katoodiruumis oleva VE suhtes kuni avatud ahela potentsiaalini. Potentsiaali muutmise kiirus oli 5 mV/s. Mõõdeti 5 tsüklit.
- 2) Anoodi hoidmine -0,7 V juures katoodiruumis oleva VE suhtes 10 minutit  
impedantsi mõõtmine -0,7 V juures
- 3) -0,8 V juures hoidmine 10 minutit  
impedantsi mõõtmine -0,8 V juures
- 4) -0,9 V juures hoidmine 10 minutit  
impedantsi mõõtmine -0,9 V juures
- 5) -1,0 V juures hoidmine 10 minutit  
impedantsi mõõtmine -1,0 V juures
- 6) avatud ahela potentsiaali juures hoidmine 10 minutit  
impedantsi mõõtmine avatud ahela potentsiaali juures
- 7) mõõtmine erinevate VE-de suhtes ja kaheelektroodselt avatud ahela potentsiaali juures.

### Lisa 3 Pildid katserakkudest



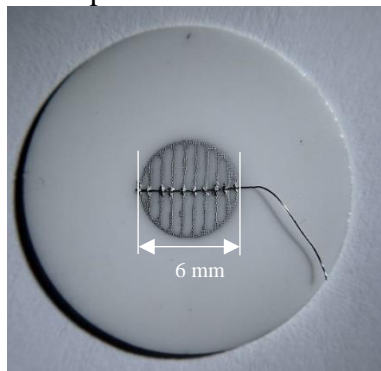
Joonis 10. Poorsest Pt-st anoodi volukollektoriga mõõterakk enne mõõtmist.

Vasakpoolsel pildil on mõõtmata raku katoodipool. Keskkel (must) on LSCM-st katood ja selle ümber erinevatel kaugustel kolm võrdluselektroodi. Valge noolega on märgitud katoodi diameeter (6 mm). Keskmisel pildil on anood ja üks võrdluselektrood, mis on kohakuti katoodiruumi kõige lähemal oleva VE-ga. Parempoolsel pildil on suurendus anoodist.



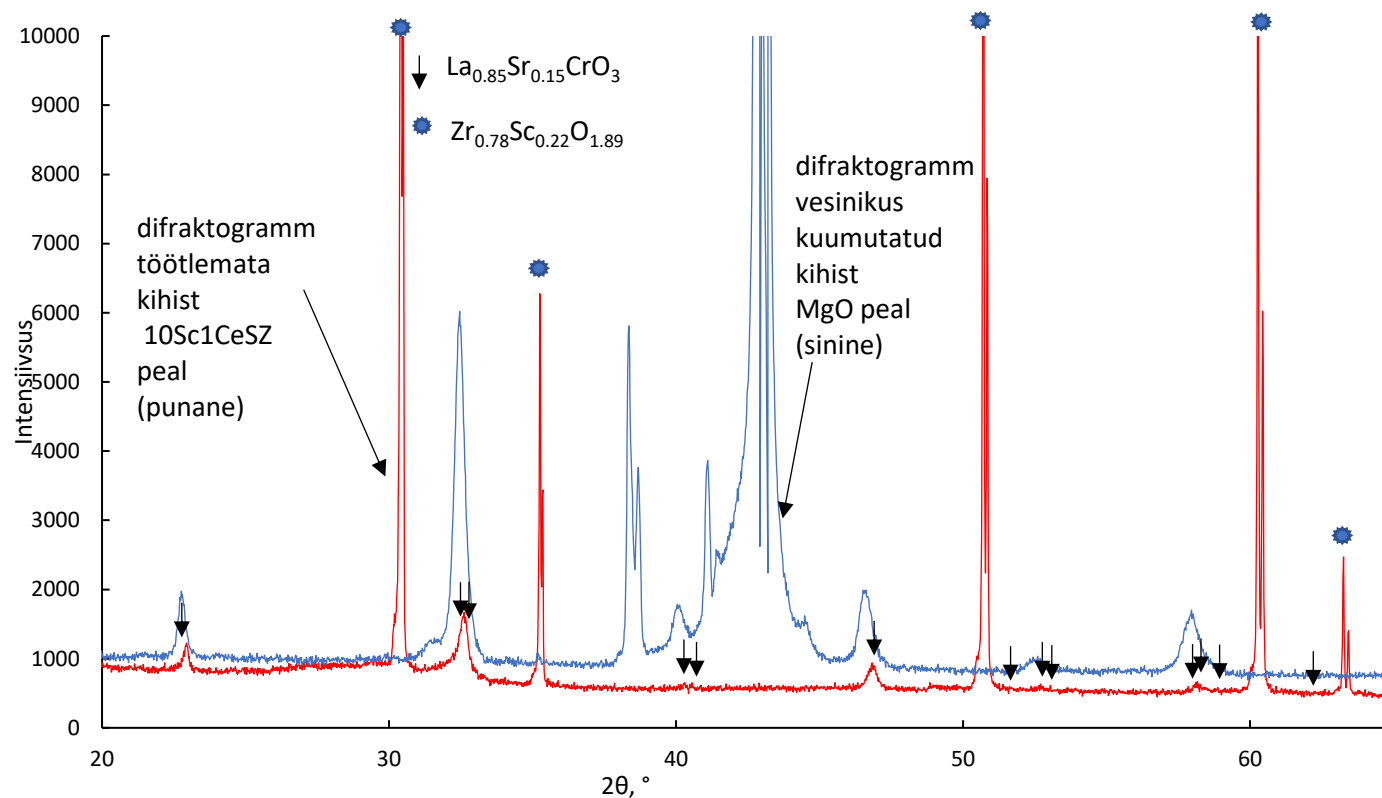
Joonis 11. Poorsest kullast anoodi volukollektoriga mõõterakk pärast mõõtmist.

Vasakpoolsel pildil on anood, parempoolsel pildil sama raku katoodipool, keskel on katood ja äärtes poorsest Pt-st võrdluselektroodid.

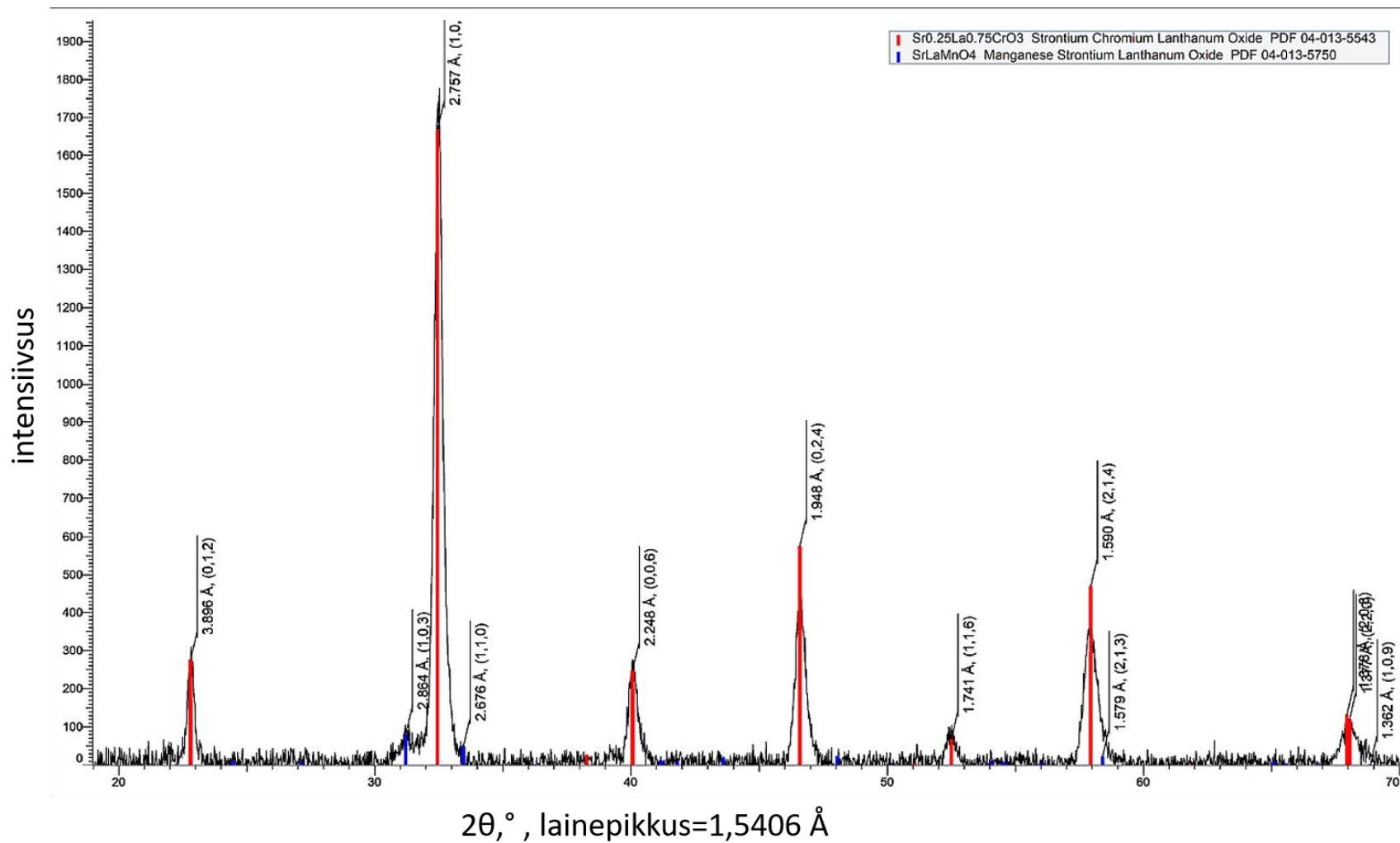


Joonis 12. YSZ-le kantud poore Pt-elektroodidega sümmeetriline rakk pärast mõõtmist. Teisel pool elektrolüüti on näidatud elektroodiga kohakuti sama suur Pt-st elektrood.

## Lisa 4 Röntgendifraktogrammid LSCMN kihtidest

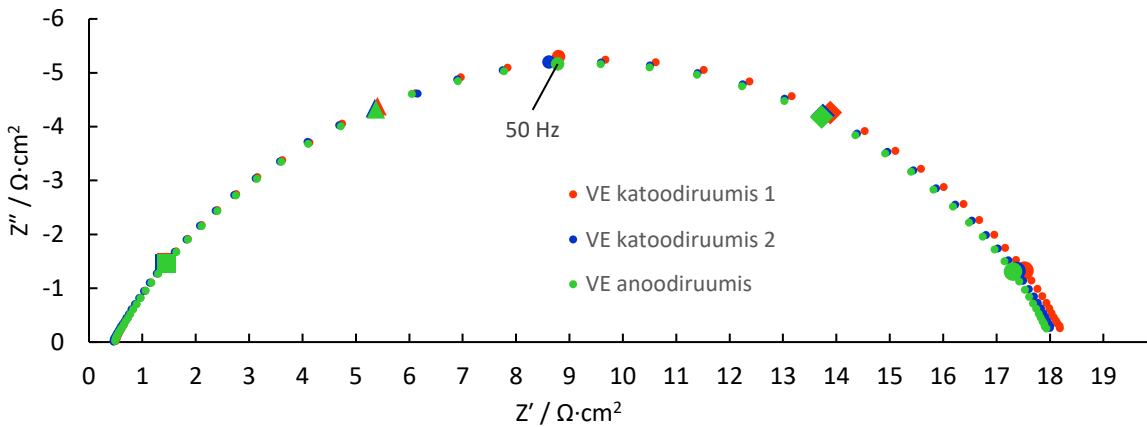


Joonis 13. Röntgendifraktogrammid elektrolüüdi (10Sc1CeSZ) peale sadestatud töötlemata ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -i kihist (punane) ja MgO peale sadestatud vesinikus kuumutatud kihist (sinine). Mustade nooltega on märgitud andmebaasi  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$  piigid ja siniste tähtedega elektrolüüdi piigid (töötlemata kihi difraktogrammi omad). Lainepikkus = 1,5406 Å, PDF numbrid:  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ , PDF 01-089-5487,  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.22}\text{O}_{1.89}$ , PDF 04-008-6406.

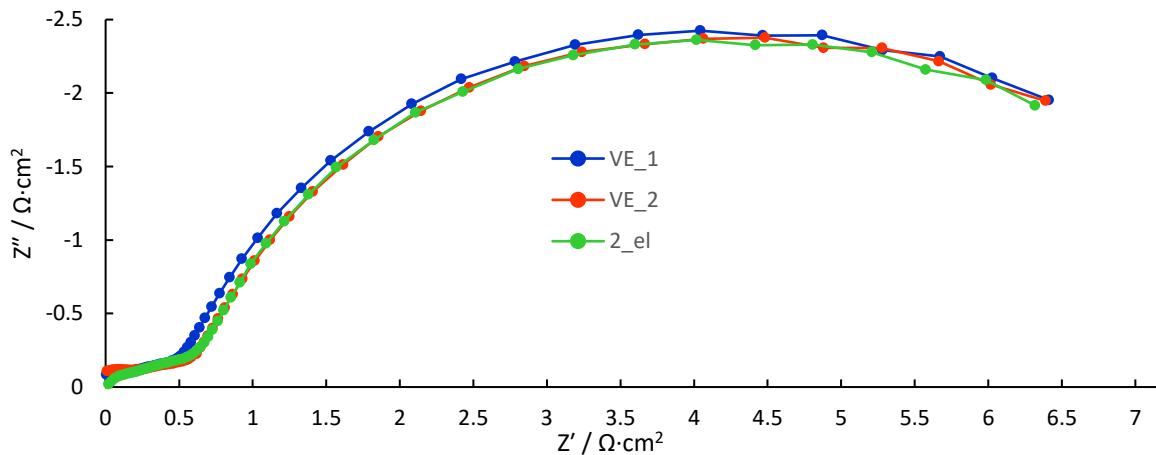


Joonis 14. GIXRD meetodiga mõõdetud difraktogramm vesiniku käes kuumutatud  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -i kihist. Peale perovskiidi faasi (punasega märgitud jooned) on näha tekkinud  $\text{SrLaMnO}_4$  faasi (sinisega märgitud), mis on Ruddlesden-Popperi perovskiit.

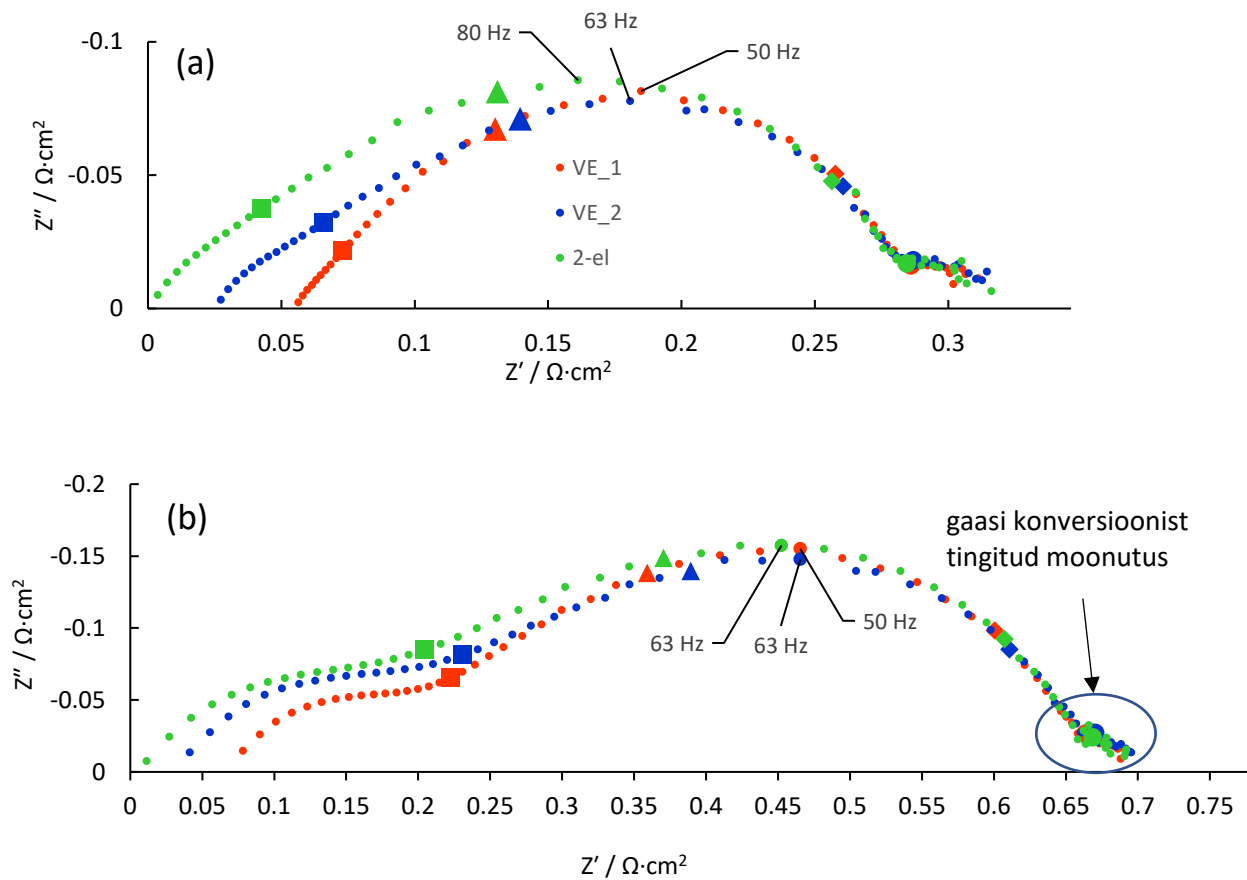
## Lisa 5 Impedantsspektrid



Joonis 15. Erinevate VE-dega mõõdetud Nyquisti sõltuvused, anood on õhu käes. Mõõdetud enne argooni anoodiruumi laskmist 850 °C juures (vt Lisa 2, õhu 850°C platoo lõpp). Takistused arvutatud elektroodi geomeetrilise pindala kohta. Madalaima järjestikuse takistusega kõvera kõrgsageduslik ots on nihutatud nulli, teisi kõveraid on  $Z'$  sihis nihutatud sama palju. Nii on tehtud kõigi järgnevate graafikute korral, kui pole öeldud teisiti. Ruudud märgivad 1000 Hz, kolmnurgad 100 Hz ja suured ringid 10 Hz sagedust, tähistus on järgnevatel graafikutel sama.

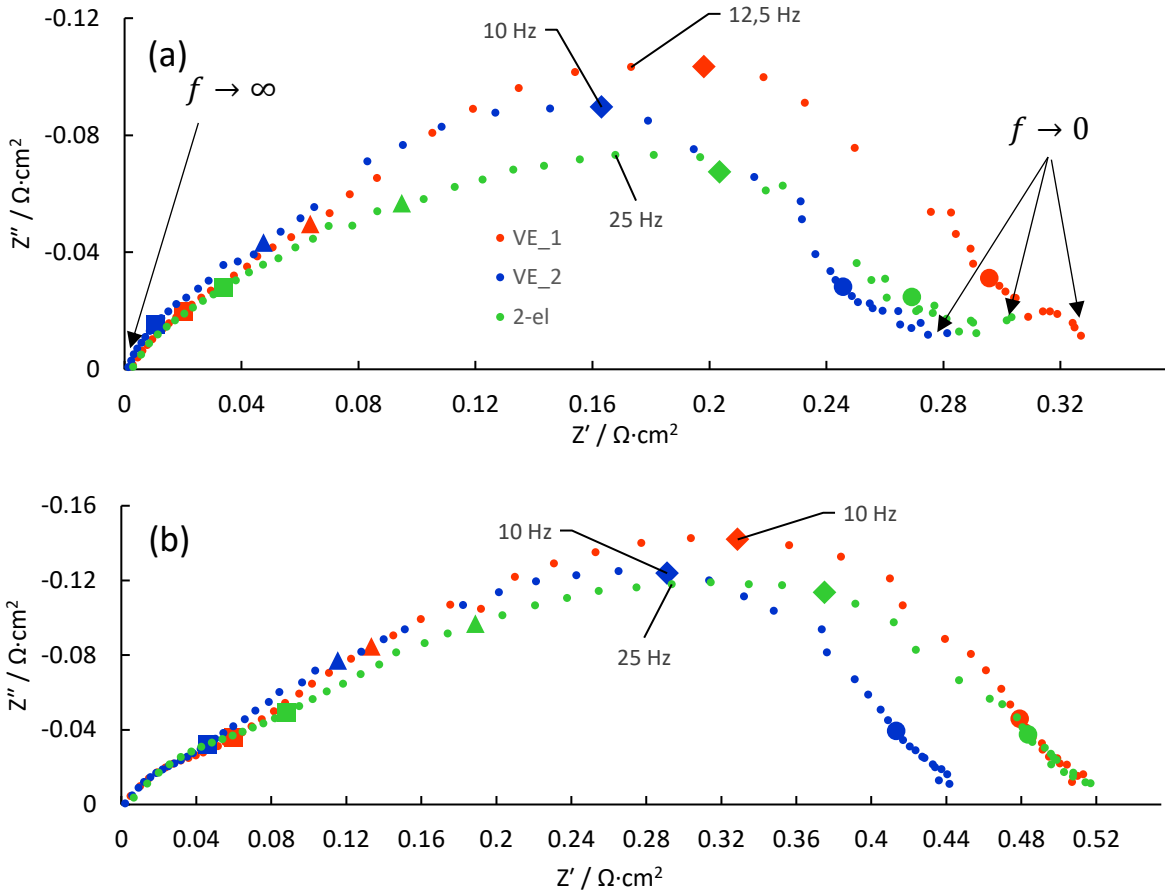


Joonis 16. 110 h mõõdetud raku erinevate VE-dega ja 2-el-selt mõõdetud Nyquisti sõltuvused. VE\_1, VE\_2 tähistavad 3-elektroodseid mõõtmisi ja 2-el tähistab 2-elektroodset.

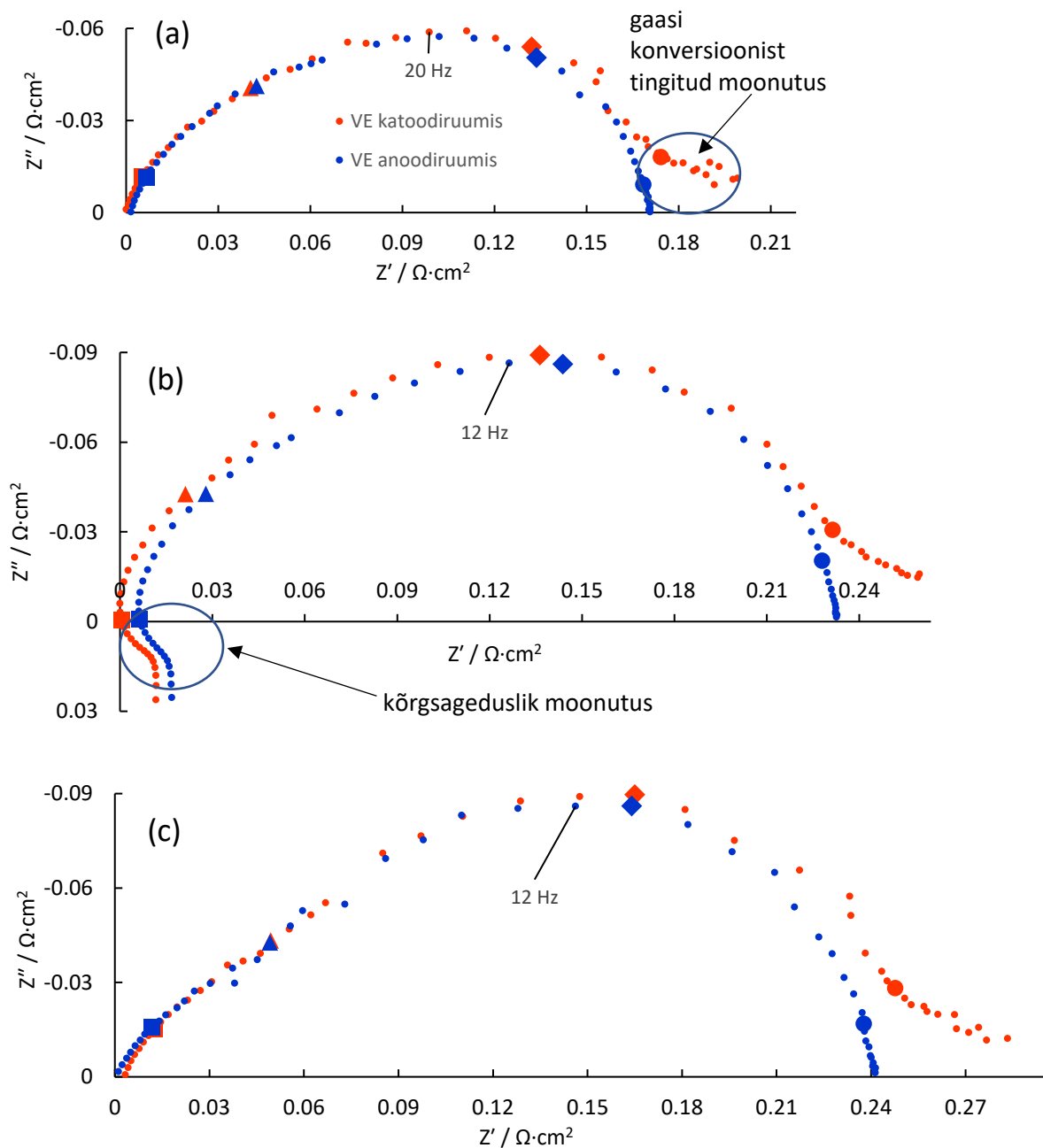


Joonis 17. Erinevate VE-ga ja 2-el-selt mõõdetud Nyquisti sõltuvused,  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  korral. Impedantsikõverate madalsageduslikud otsad on kokku nihutatud. (a) on mõõtmiste alguses tehtud võrdlus (anoodid on aktiivsemad), (b) samade raku impedantsid pärast mõningat degradeerumist (14 h). Roheline on 2-el-selt mõõdetud, sinine ja punane on katoodiruumis olevate VE-dega mõõdetud impedantsikõverad. (b) graafikul on märgitud gaasi konversiooni efektist tingitud moonutus.

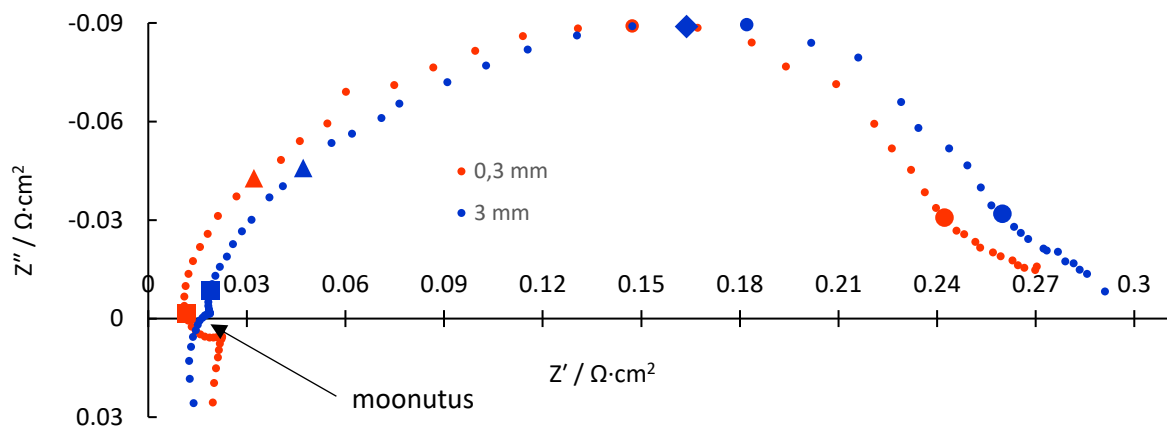




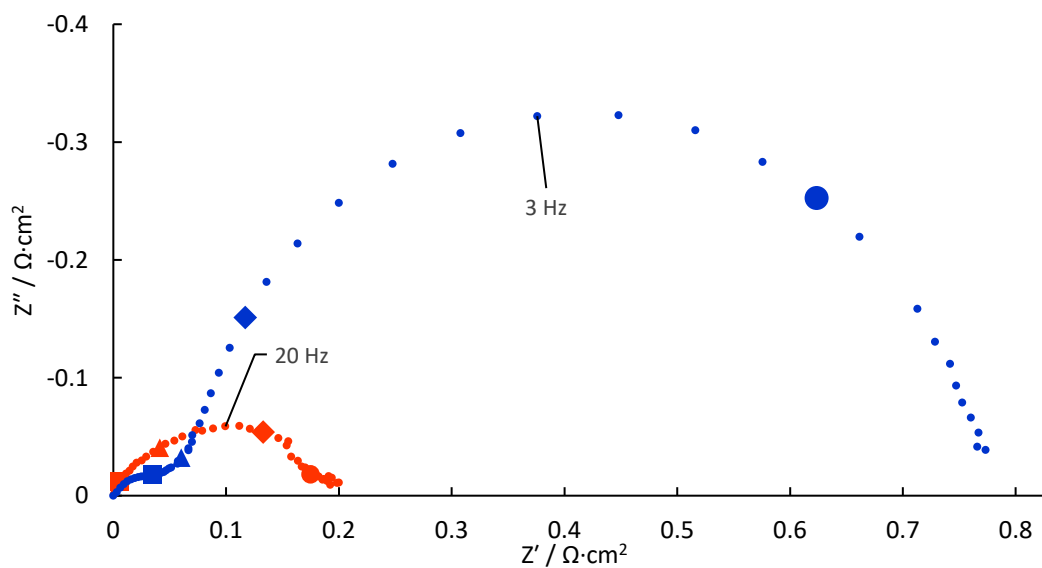
Joonis 18. Erinevate VE-ga ja 2-el-selt mõõdetud Nyquisti sõltuvused,  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  korral. (a) on mõõtmiste alguses tehtud võrdlus, (b) sama raku impedantsid 850 °C juures pärast mõningast degradeerumist (14 h). Roheline on 2-el-selt mõõdetud, sinine ja punane on katoodiruumis olevate VE-dega mõõdetud impedantsikõverad.  $f$  tähistab impedantsi mõõtmise sagedust.



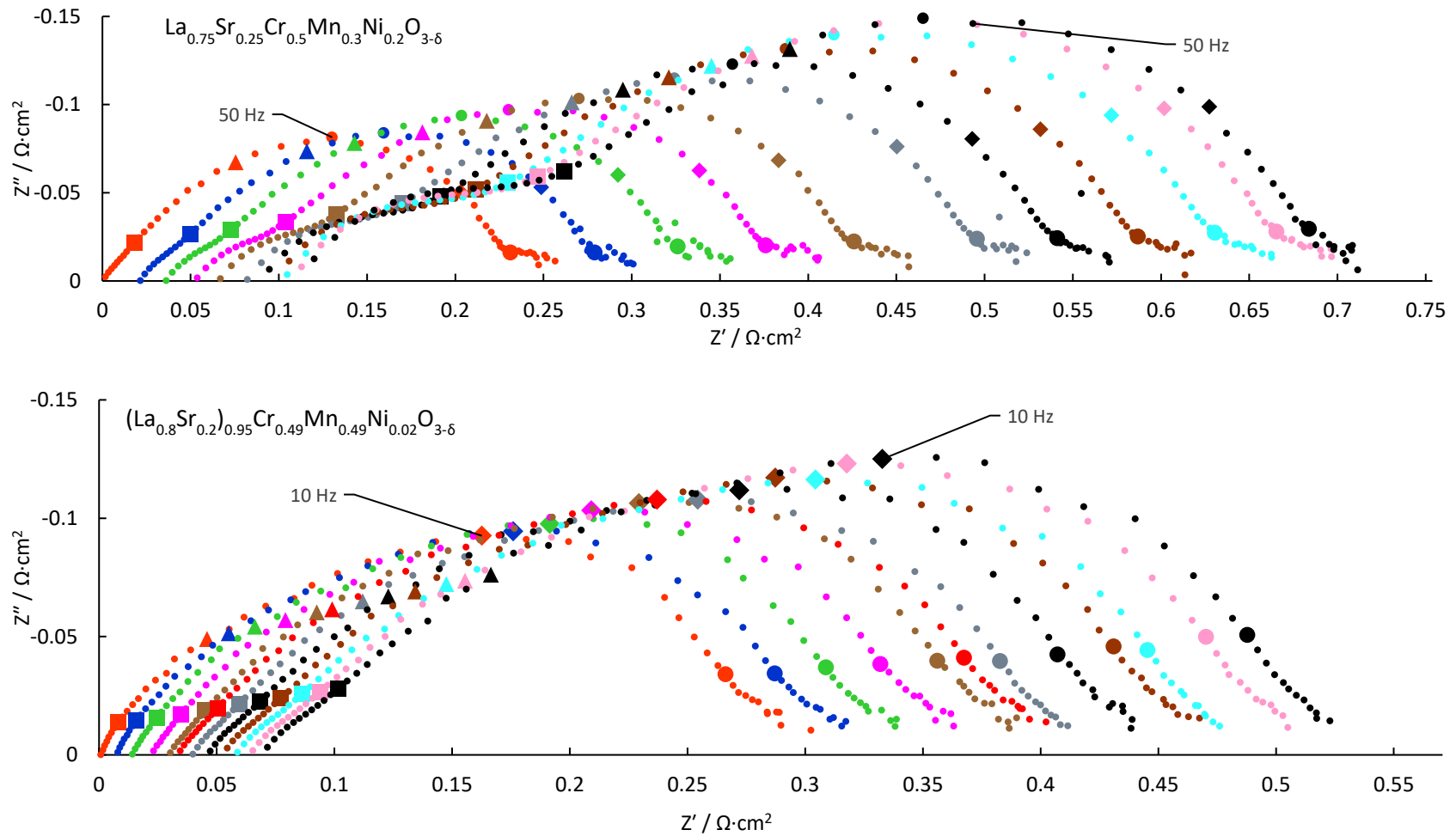
Joonis 19. Kohakuti paiknevate võrdluselektroodidega mõõdetud Nyquisti sõltuvuste võrdlus  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  korral. (a), (b) ja (c) on korduskatsed. Siniste ringidega on tähistatud anoodiruumis oleva VE-ga mõõdetud ja punaste ruutudega katoodiruumis oleva VE-ga mõõdetud impedantsikõver. Suurim erinevus on madalsageduslikus otsas. Katoodiruumis olevate VE-dega mõõtes on kõveral gaasi konversiooni impedantsi moonutus, näidatud joonisel (a). (b) esineb kõveras moonutus, mida teiste rakkude korral pole. Lisa 3 joonisel 10 on näidatud VE-de asukohad (b) joonise korral.



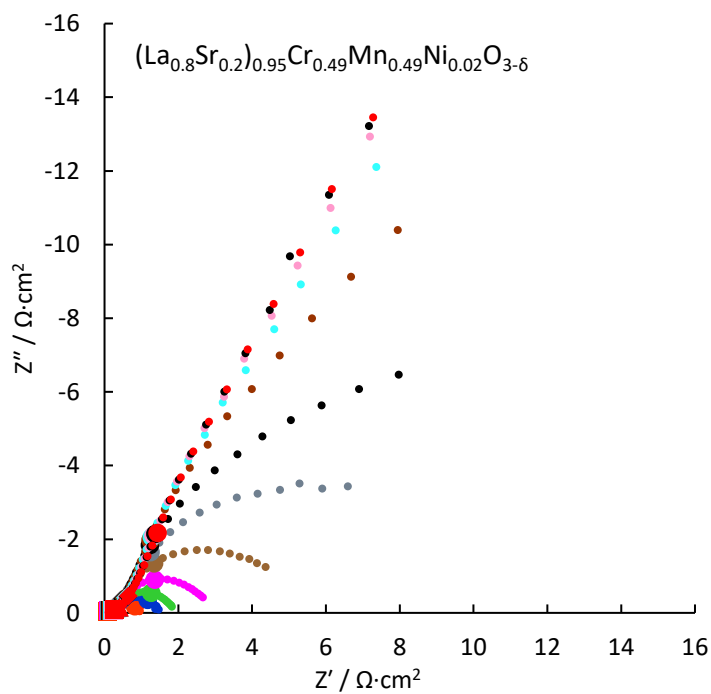
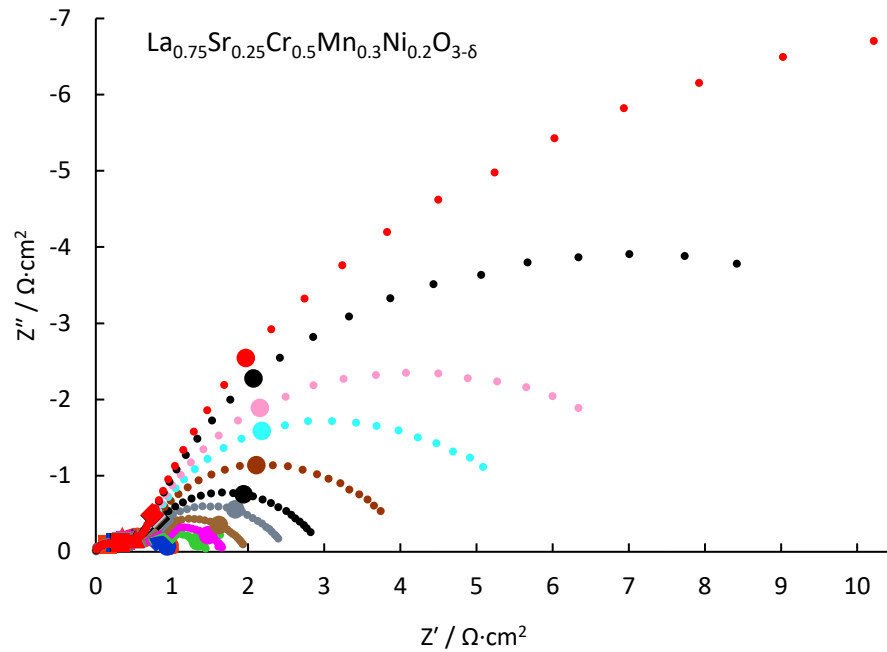
Joonis 20. Abielektroodist samas suunas paiknevate VE-dega mõõdetud Nyquisti sõltuvuste võrdlus. Kaugemal oleva VE-ga mõõdetud impedantsspektris on moonutus samas kohas, kus lähemal oleva VE-ga mõõtes. Joonise 19 (b) graafik kirjeldab sama elektrokeemilist rakku. Lisa 3 joonisel 10 on näidatud VE-de asukohad.



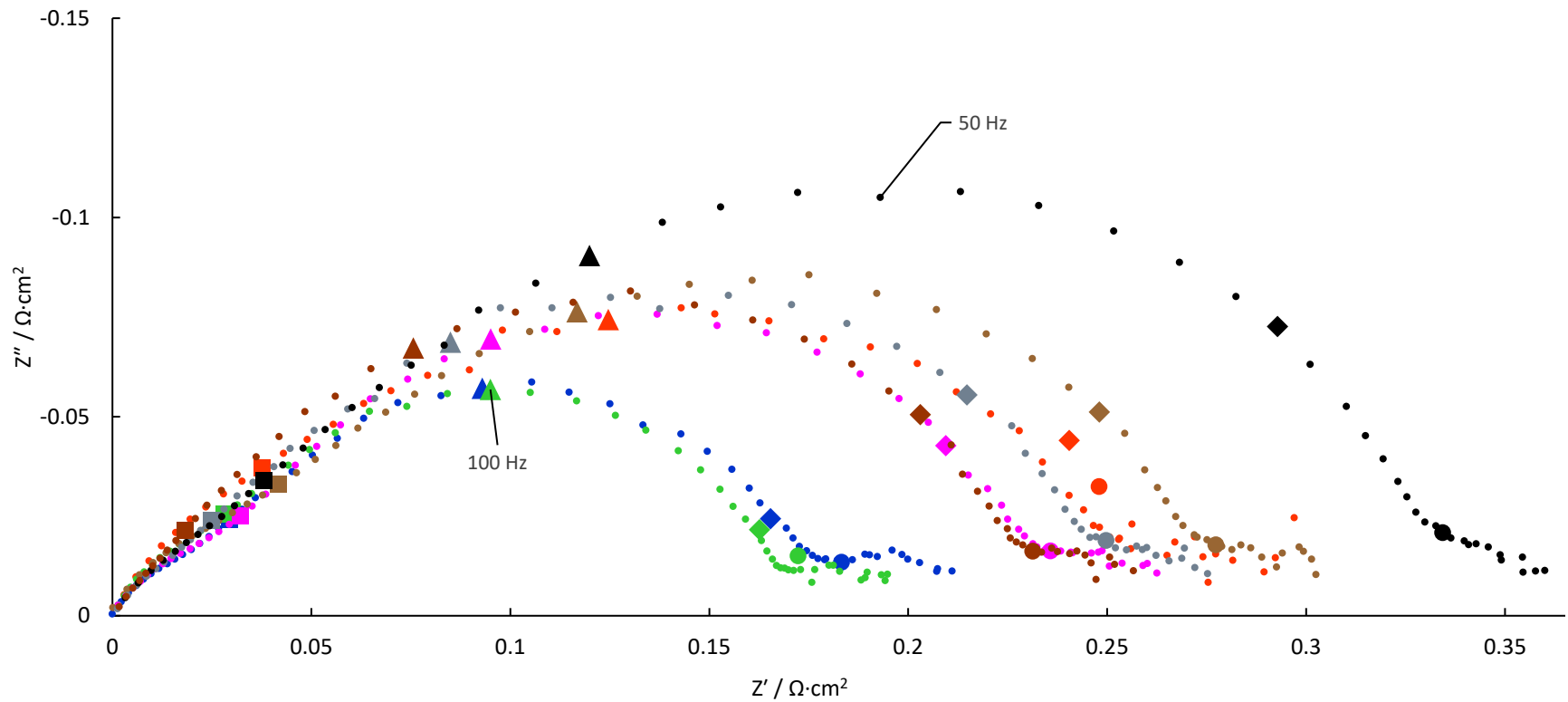
Joonis 21. Poorsest Au-st ja Pt-st voolukollektoriga  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  anoodide võrdlus. Punane kõver tähistab Pt-st voolukollektoriga ja sinine Au-st voolukollektoriga elektroodi.



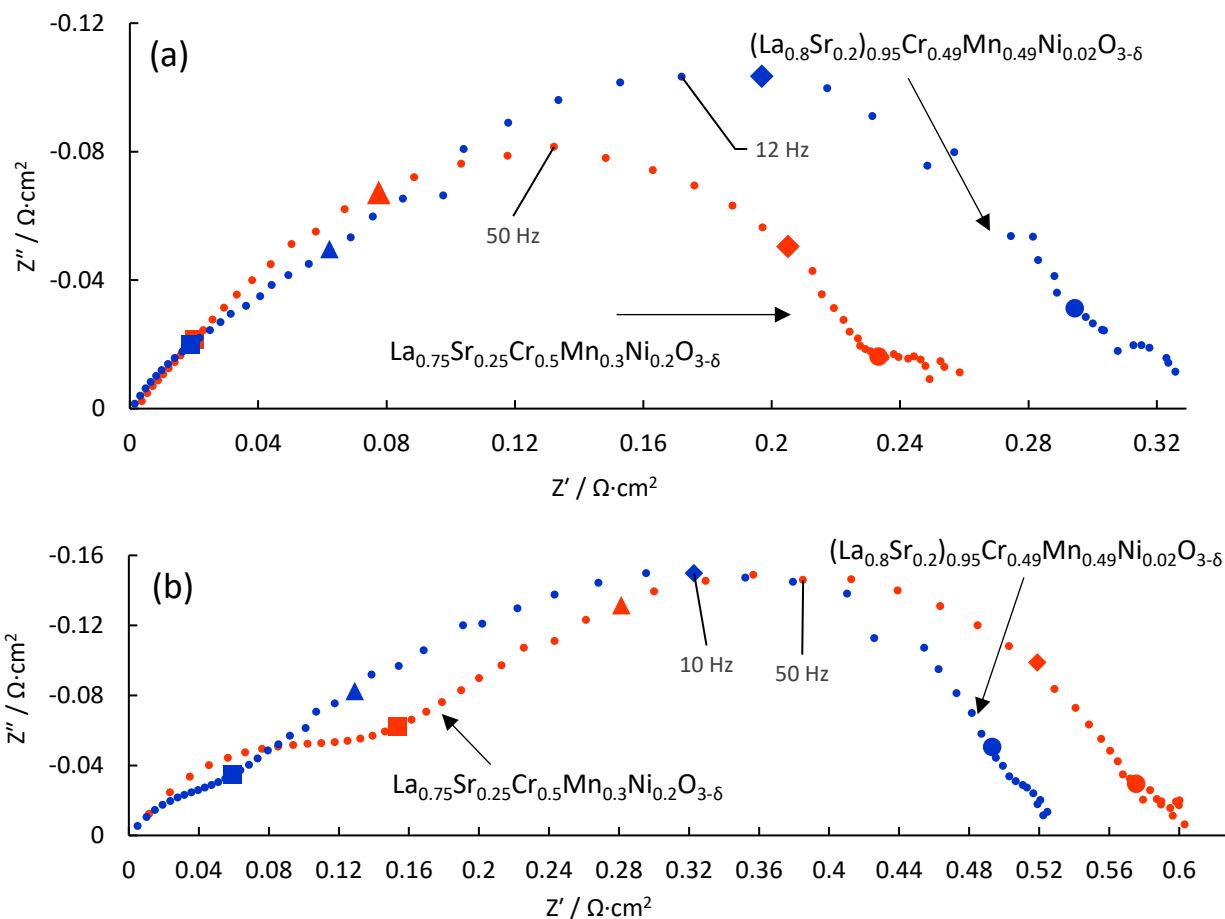
Joonis 22. Anoodide esialgne degradeerumine, mõõtmised on 1h intervallide tagant. (vt Lisa 2, nool nimega „stabiilsuse mõõtmine“).



Joonis 23. Anoodide pikaajaline degradeerumine, kõverad 10h vahedega. Põhiliselt muutub viimane poolkaar (ülemisel joonisel on paremini näha) ja maksimumi sagedus väheneb ajas. (joonistel kasutatud impedantside mõõtmiste algus on lisas 2 märgitud sinise noolega)

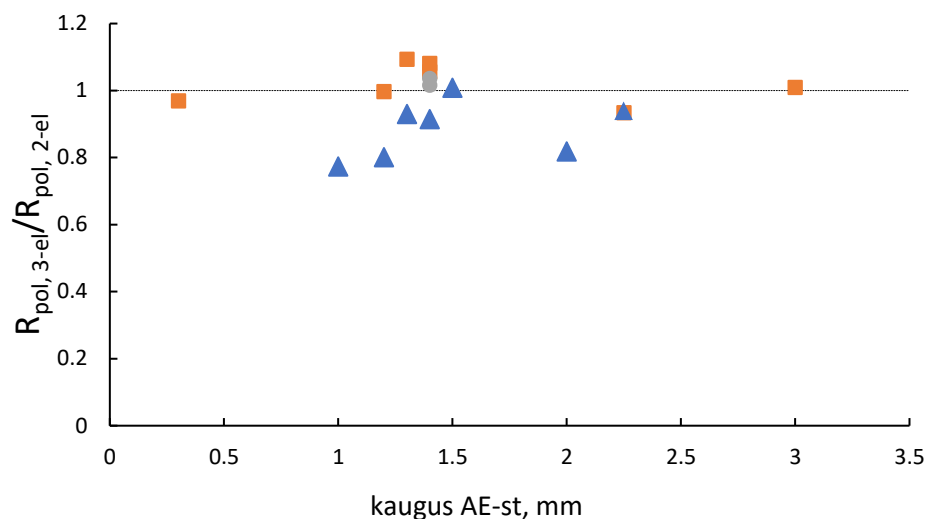


Joonis 24.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  -st Pt-voolukollektoriga anoodide Nyquisti sõltuvused erinevate katsete korral mõõtmiste alguses (vt programmi Lisa 2, VE-de võrdlus 1). Punane on 2-el-selt mõõdetud, ülejäänud on 3-el-selt mõõdetud. Madalsageduslik moonutus on kõigil sama suur.



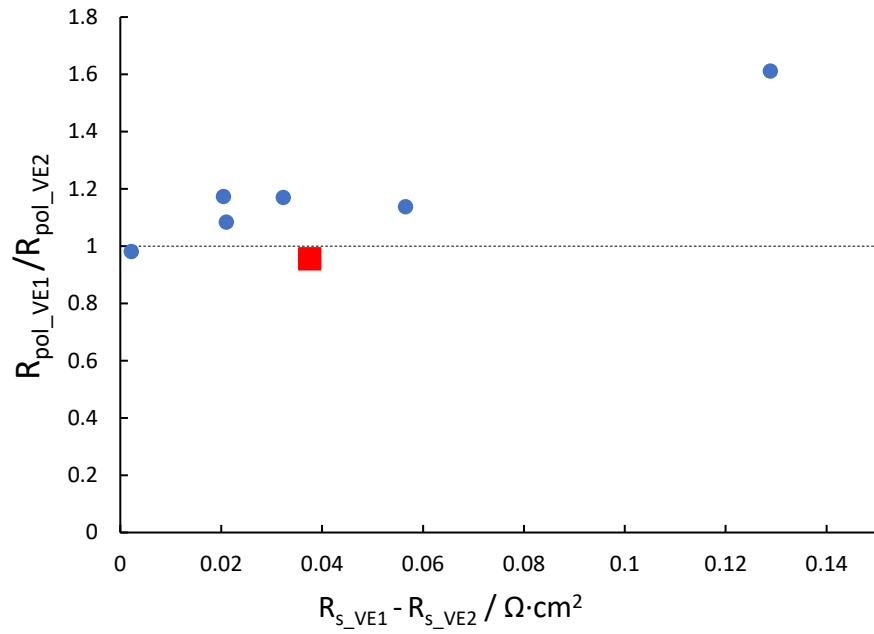
Joonis 25. Erineva keemilise koostisega segajuhtidest anoodide Nyquisti sõltuvuste võrdlus.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  on punane ja  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  sinine. (a) Vähe degradeerunud ja (b) rohkem (14 h) degradeerunud elektroodi impedantsid (vt Lisa 2, VE-de võrdlused 1 ja 2).

## Lisa 6 Elektroodide paigutuse mõju kirjeldavad graafikud



Joonis 26. 3-el-selt mõõdetud  $R_{pol}$  ja 2-el-selt mõõdetud  $R_{pol}$  suhte sõltuvus AE ja VE omavahelisest kaugusest. Siniste kolmnurkadega on tähistatud  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  -st anoodidega poorse Pt volukollektoriga rakkude punktid. Oranžid ruudud tähistavad poorsest Pt-st volukollektoriga  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  -st anoodidega rakkude punkte ja hallid täpid Au-st volukollektoriga raku punkte.

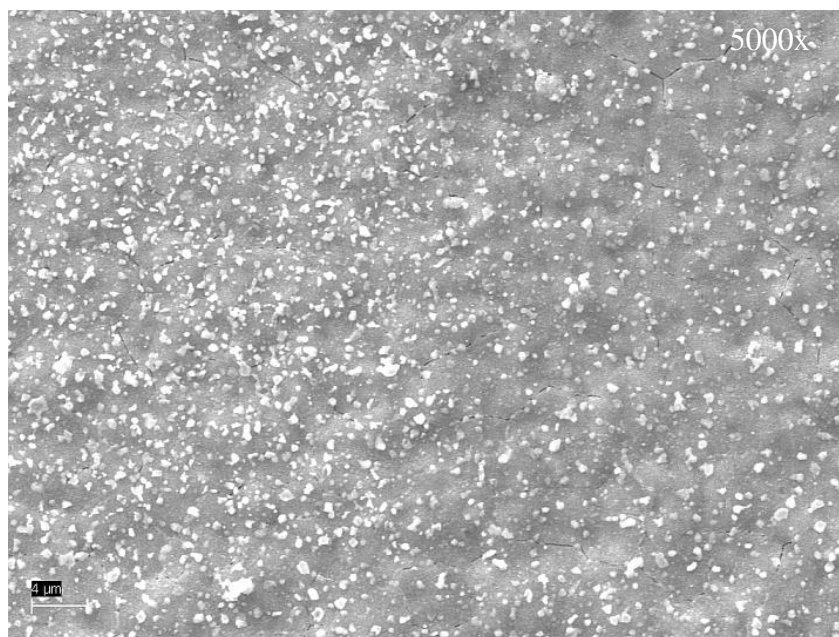




Joonis 27.  $R_{pol\_VE1}/R_{pol\_VE2}$  vs  $R_{s\_VE1} - R_{s\_VE2}$  sõltuvused.

Sõltuvused kahe erineva VE-ga mõõdetud impedantsikõverate  $R_{pol}$  suhte ja järjestikuste takistuste vahe vahel. Sõltuvus iseloomustab võrdluselektroodi poolt tajutava samapotentsiaalipinna mõju  $R_{pol}$  ja  $R_s$  väärtustele. Punane ruut märgib rakku, kus üks VE oli AE-st 0,3 mm kaugusel, mistõttu oli kõver moonutatud kujuga ja sellel graafikul  $R_{pol\_VE1}/R_{pol\_VE2}$  suhe erandlik (vt ptk 4.1.3).

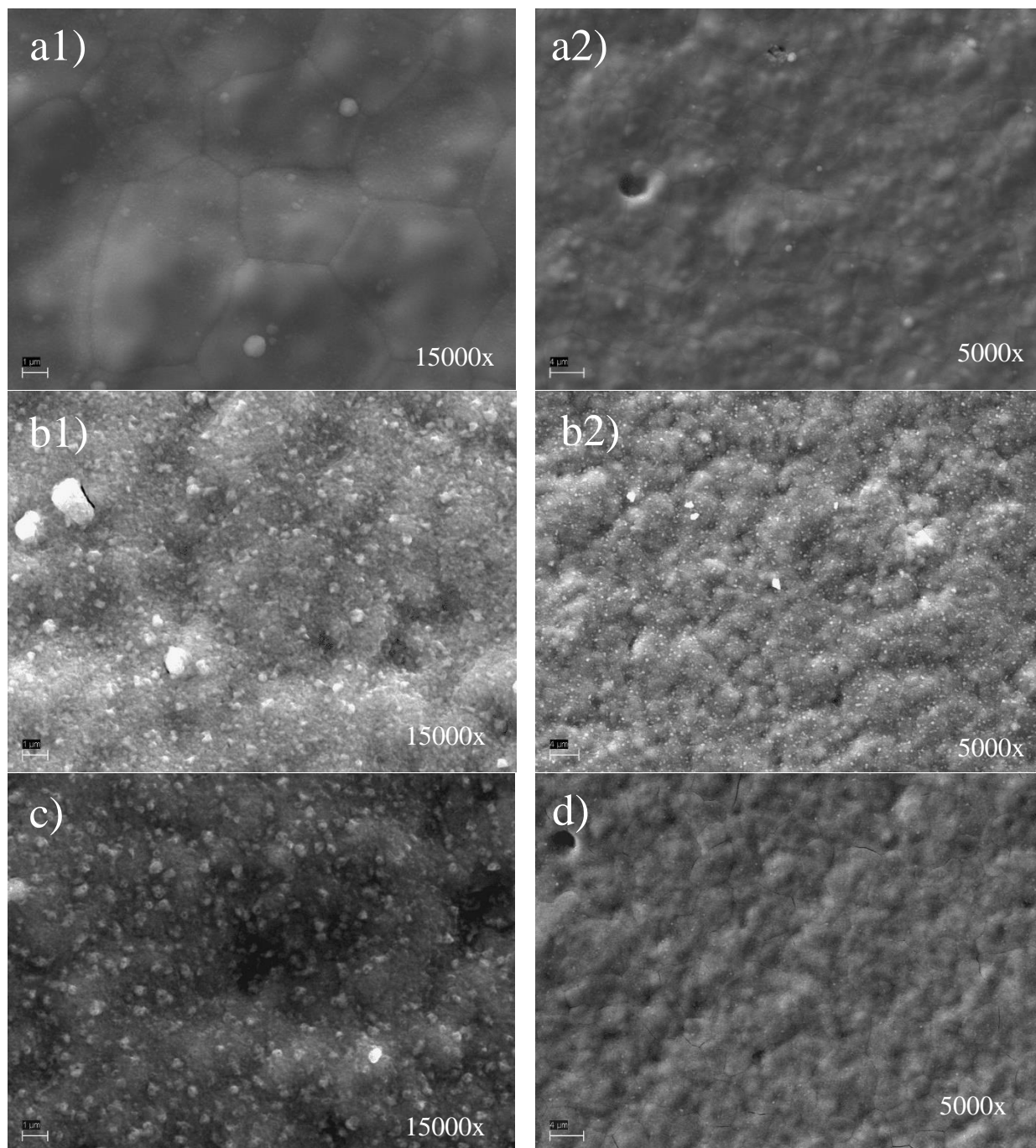
## Lisa 7 SEM-i pildid anoodidest



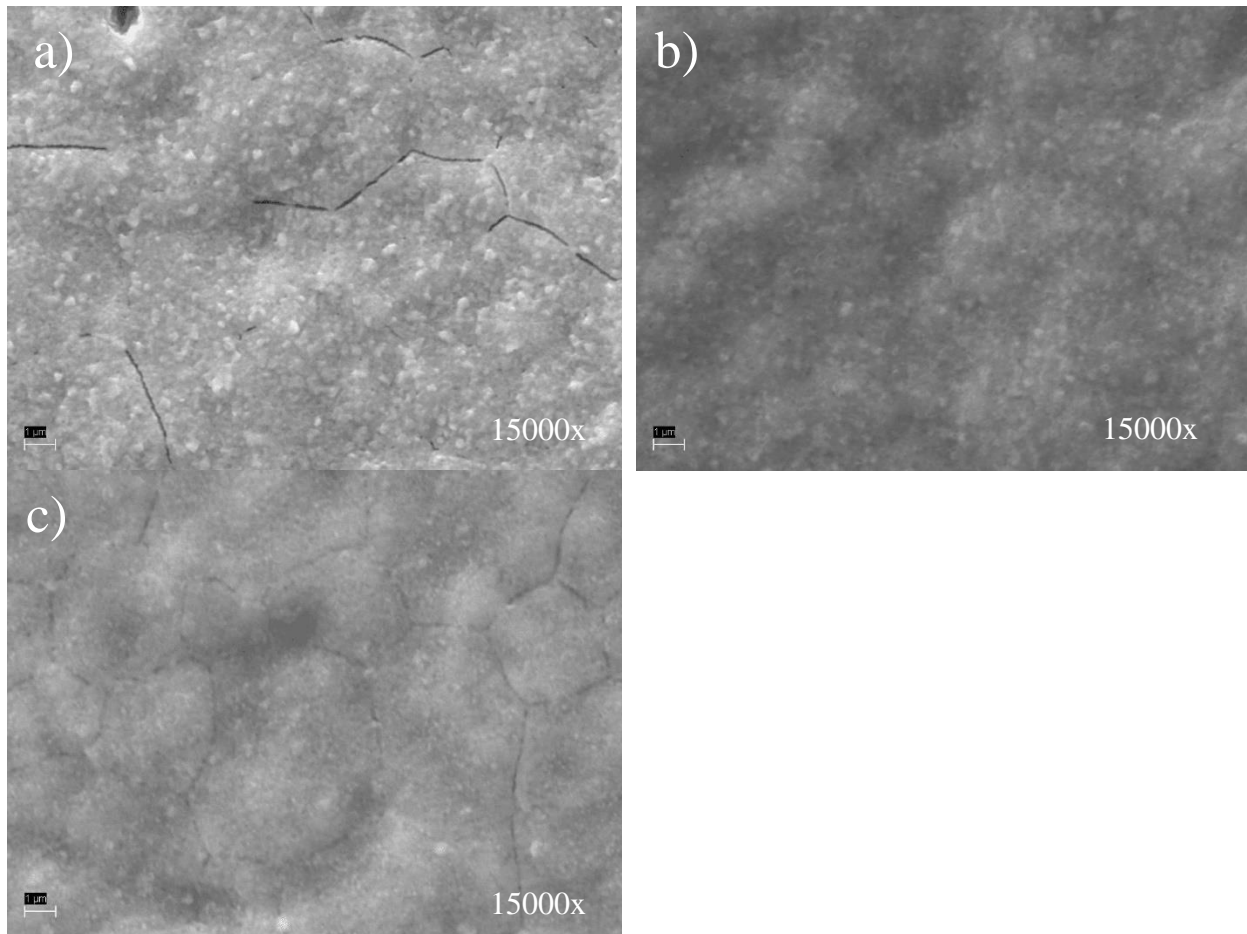
Joonis 28. Segajuhhi pind pärast poorse Pt eemaldamist elektrokeemiliselt karakteriseeritud ühikraku korral. 5000 × suurendus. Heledad terad on plaatina



Joonis 29. Poorsest Pt-st voolukollektori serv. Suurendus 5000 ×. Heledad täpid on plaatina. Jooned on terade piirjooned, tühimikud terade vahel võivad olla sellest, et redutseerununa on LSCMN-i ruumala 1% suurem kui oksüdeerituna, st vesiniku käes jahutamisel toimub faasiline üleminek.



Joonis 30. SEM-i pildid eri töötamise läbinud  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  pindadest. a) Töötlemata värske elektrolüüdile sadestatud kiht. b) Minimaalse programmi läbinud (14 h 850 °C juures niisutatud vesinikus, vt Lisa 2, nr 1-ga tähistatud programm) objekt. c) Pikalt mõõdetud ja redokstsükli läbinud (160 h) objekt. d) Pikalt mõõdetud, redokstsükli (130 h) objekt.



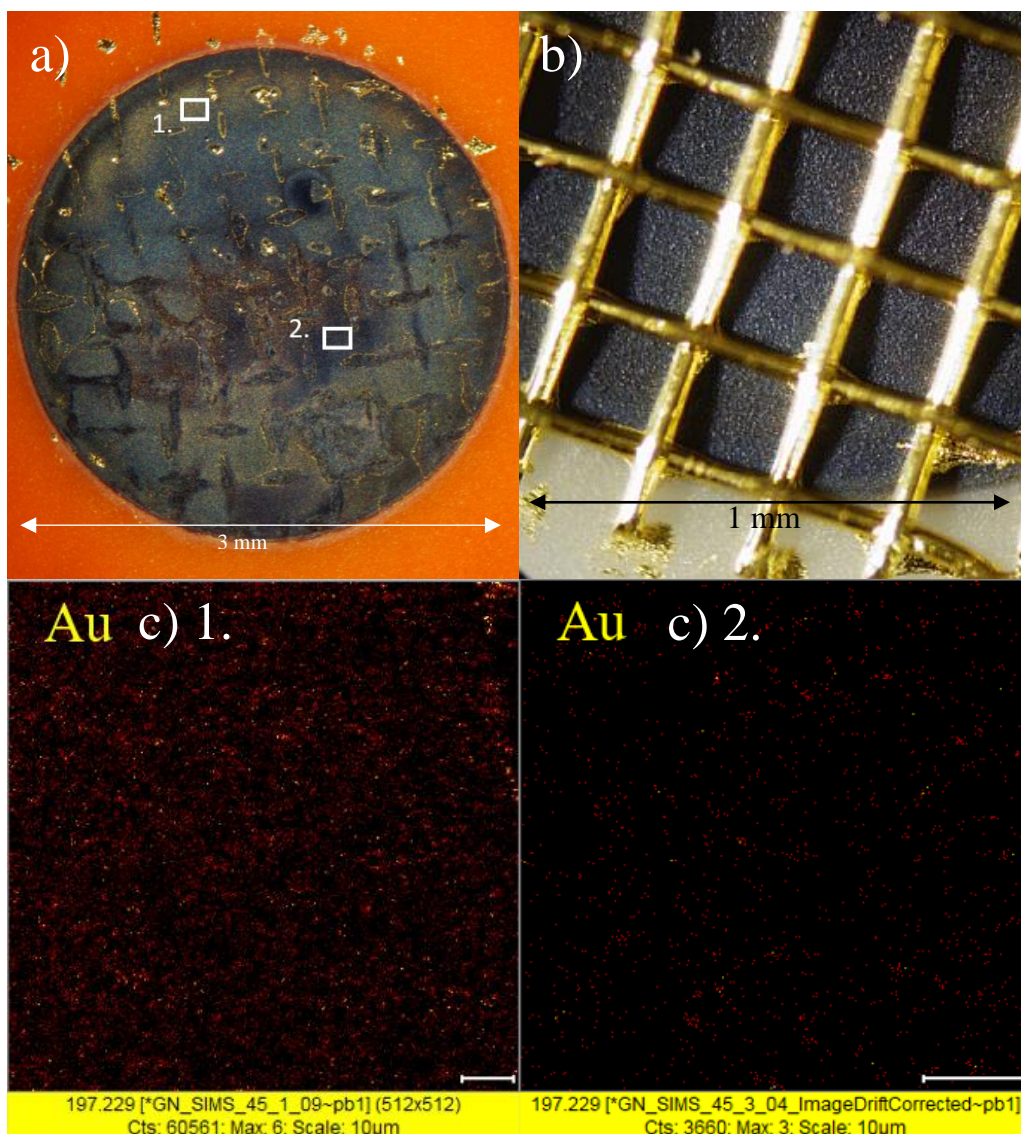
Joonis 31. SEM-i pildid  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  pinnast, 15000x suurendused.

a) Minimaalse programmi läbinud (14h niisutatud vesinikus, vt Lisa 2, nr 1-ga tähistatud programm) mõõteraku anoodi pind.

b) Ilma redokstsükli pikalt mõõdetud (75 h, vt Lisa 2, nr 2-ga tähistatud programm) mõõteraku anoodi pind.

c) Pikalt mõõdetud ja redokstsükli läbinud (140 h) objekt.

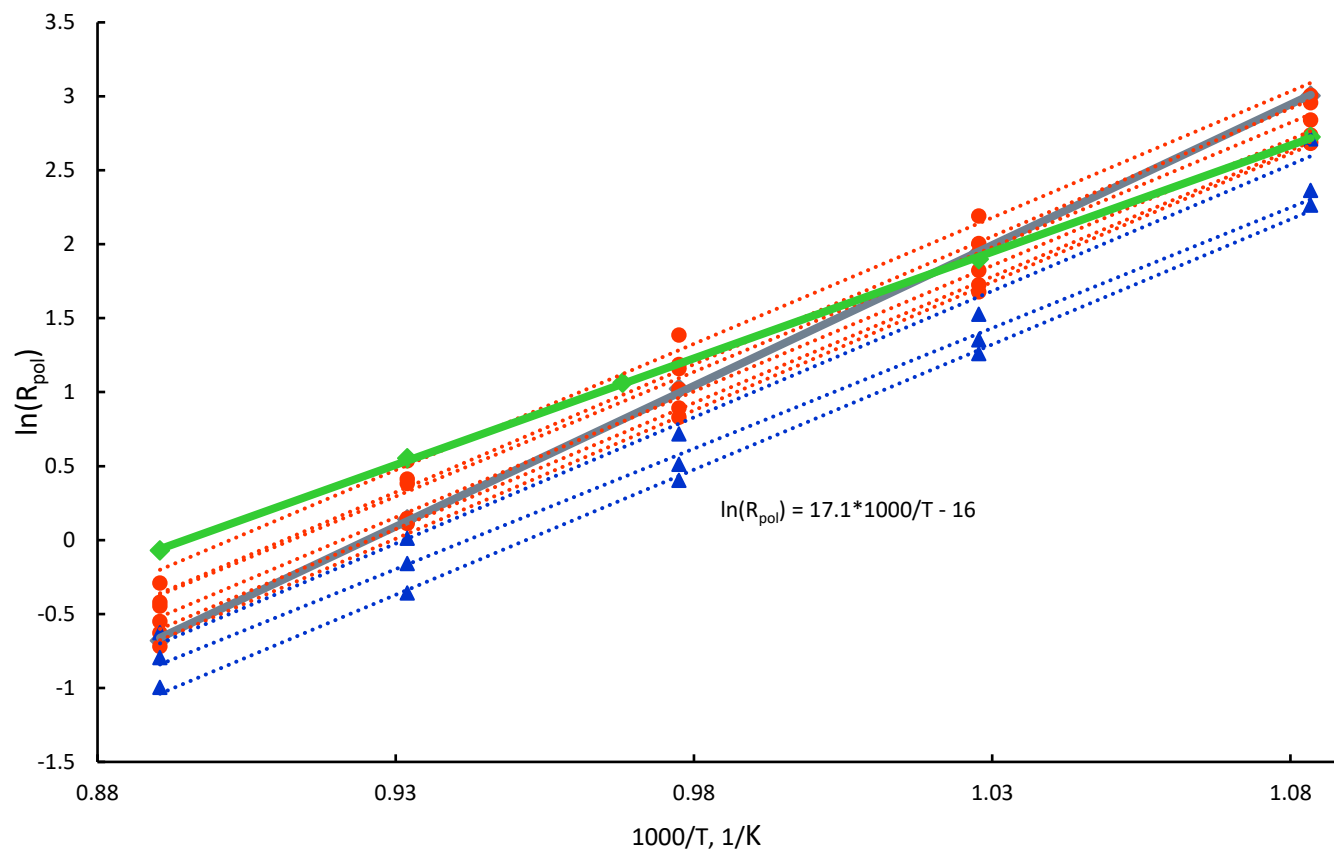
**Lisa 8 Kulla ümbersadenemine  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  pinnal redutseerivas keskkonnas**



Joonis 32. Kulla ümbersadenemine  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  pinnal redutseerivas keskkonnas.

a) Kuldvõrgust voolukollektoriga lisas 2 kirjeldatud (1. variandi) mõõtmisprogrammi läbinud raku anood. b) Sama rakk enne mõõtmist koos kuldvõrguga. c) SIMS-i mõõtmised Au-iooni massi juures joonise a) asukohtades 1. ja 2. Mõõtmised näitasid, et positsioonis 1. on kulda rohkem kui positsioonis 2. (60561 vs 3660 lugemit). Pildil a) on ka visuaalselt näha, et pos 1. on kulda rohkem. Enne vesiniku atmosfääri viimist ei olnud nendes piirkondades kulda. Pikema mõõtmise läbinud raku pind oli kulda sisaldava kihiga kaetud (pole siin näidatud). Õhu käes pikaajalisel kuumutamisel ei kattunud kullast võrguga kaetud  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  pind kullaga.

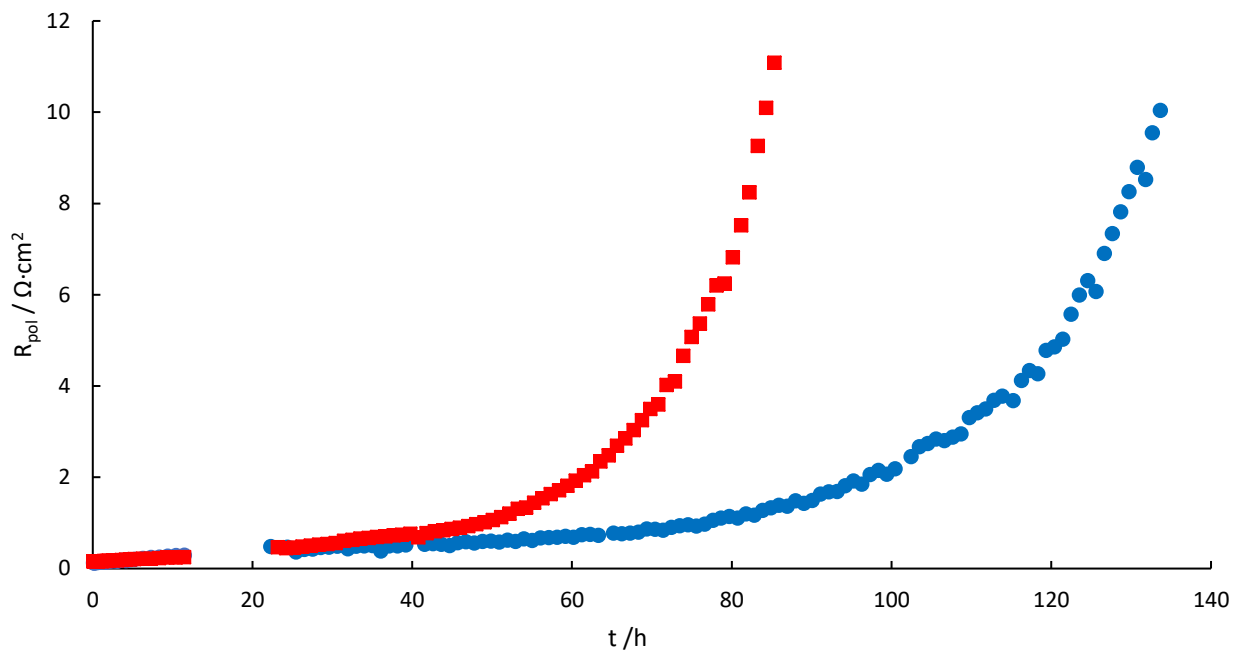
## Lisa 9 Arrheniuse sõltuvused



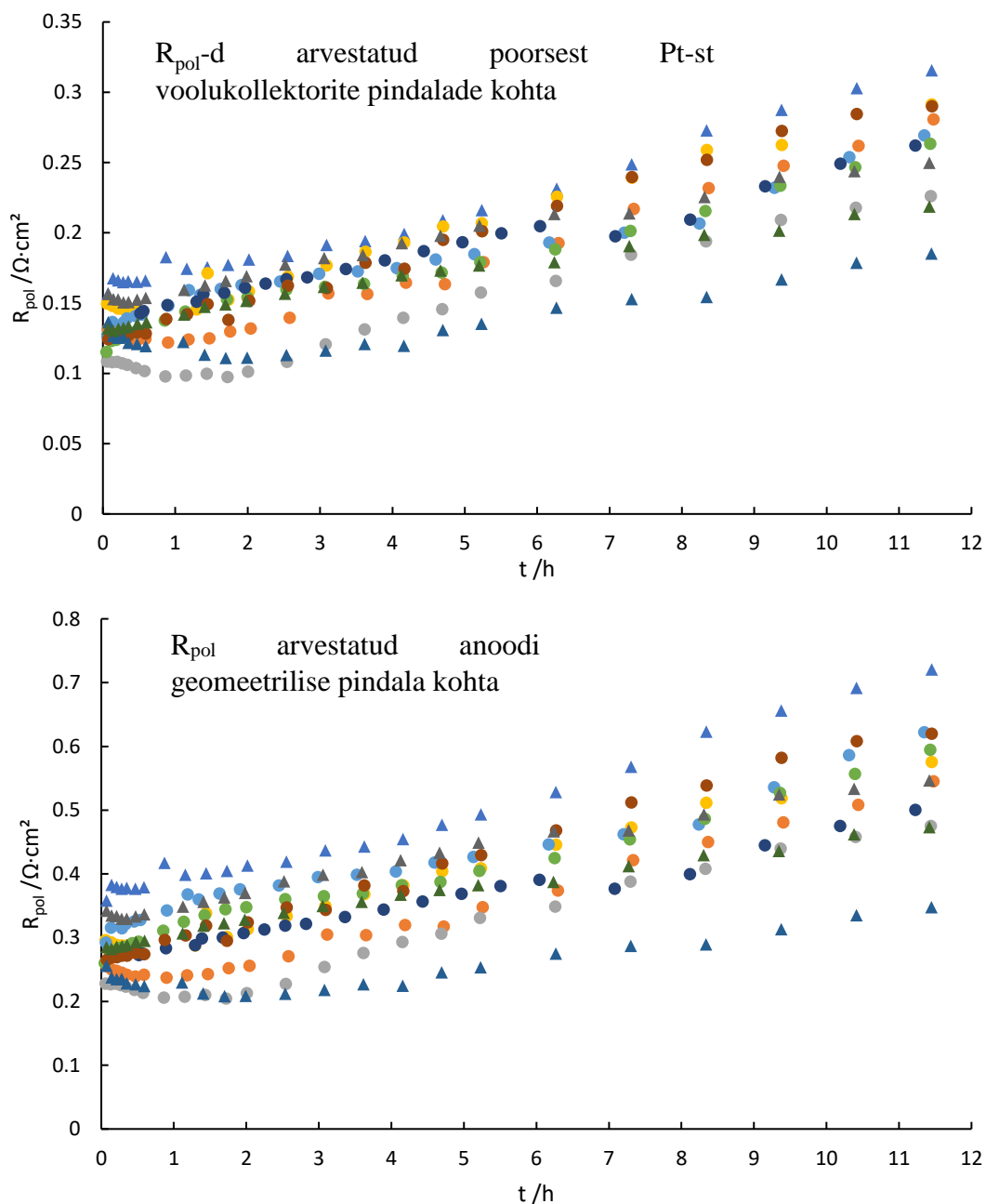
Joonis 33. Arrheniuse sõltuvused kõigist mõõdetud rakkudest.  $R_{pol}$  mõõdeti avatud ahela potentsiaali juures niisutatud vesinikus. Punasega (ümmargused tähised) on tähistatud  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  mõõtmised. Hall on kaheelektroodsest karakteriseeritud  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-d..}$ . Sinised (kolmnurgakujulised punktide tähised) on  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ , Pt-st ja roheline Au-st voolukollektoriga. Kõigi Pt-pastast voolukollektoriga anoodide regressioonisirgete tõusud (e. aktivatsioonienergiad) on väga sarnaste väärtustega.



## Lisa 10 Anoodide degradeerumist kirjeldavad graafikud

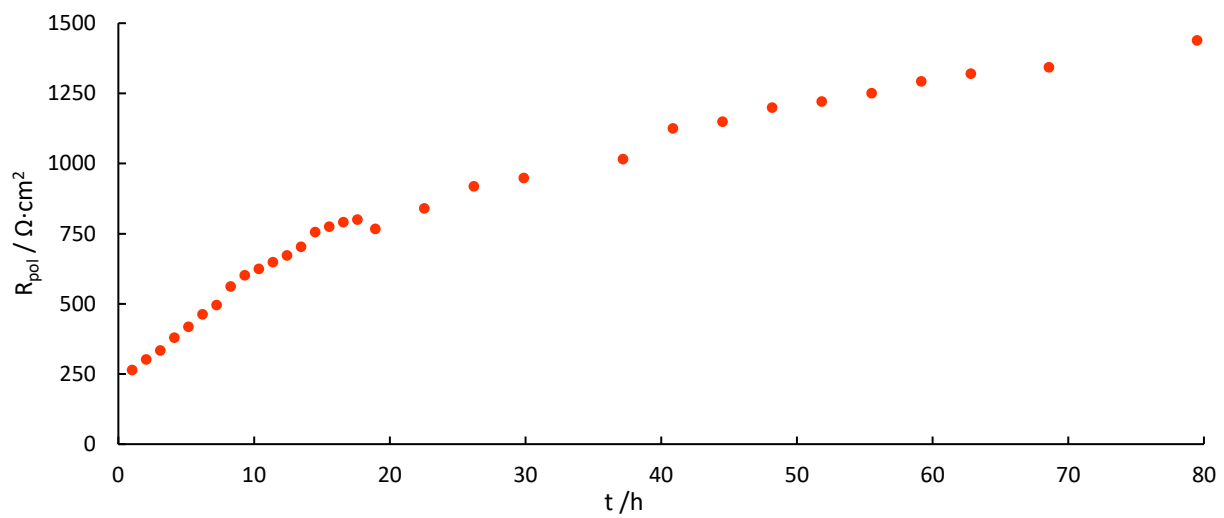


Joonis 34. Erinevate koostistega LSCMN Pt-voolukollektoritega anoodide  $R_{pol}$  sõltuvus ajast 3%  $H_2O$  sisaldava  $H_2$  keskkonnas 850 °C juures. Ruudukujulised punased tähised tähistavad  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Cr_{0.49}Mn_{0.49}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$  ja ringikujulised sinised  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ -st anoodi.  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Cr_{0.49}Mn_{0.49}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$  degradeerub kiiremini, aga mõlemad anoodid on ebastabiilsed. Takistus on arvutatud eeldusel, et kogu aktiivsus on Pt-pastaga kaetud alast. 12-23 h vahel on tühimik, sest seal mõõdeti teistel temperatuuridel (vt mõõtmisprogrammi Lisa 2).



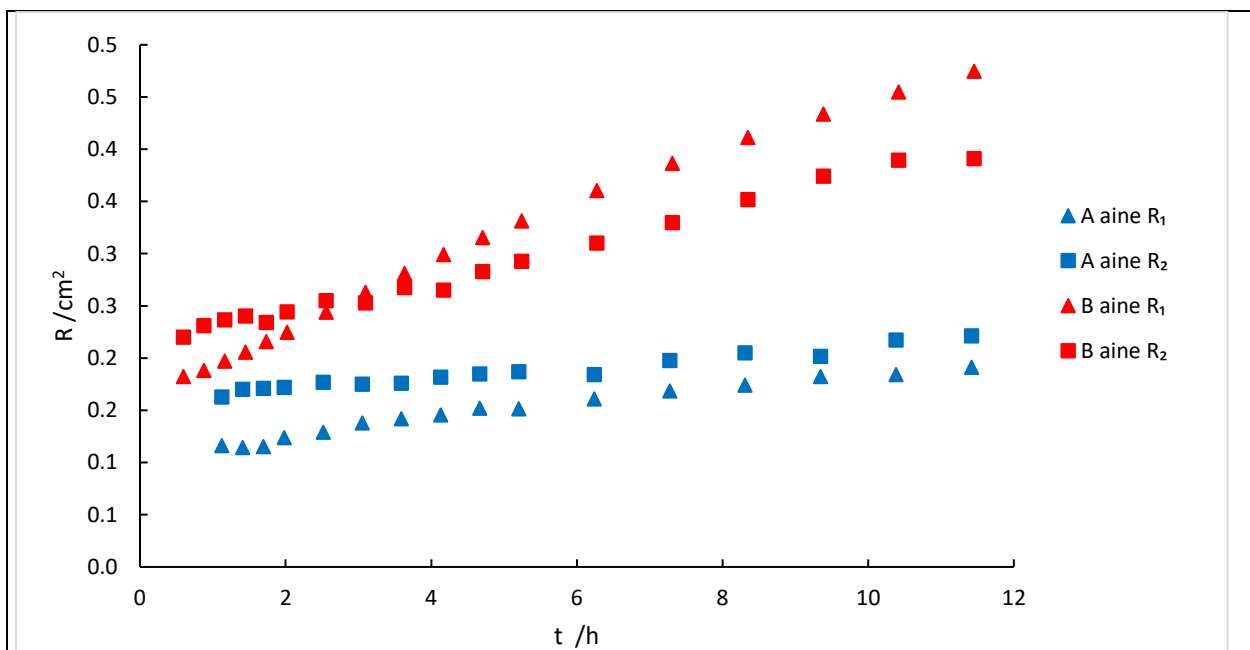
Joonis 35. Poorsest Pt-st voolukollektoriga anoodide  $R_{pol}$ -de sõltuvus ajast. x-telje nullpunktis vahetati niisutatud 50 %  $\text{H}_2$  välja 97%  $\text{H}_2$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$  vastu. Ülemisel on  $R_{pol}$ -d arvestatud Pt-pastaga kaetud pindala kohta, alumisel kogu anoodi pindala kohta. Kolmnurgad tähistavad  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -ga anoodide ja ümmargused tähistavad  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -st anoodi impedantsikõvera laiusi.



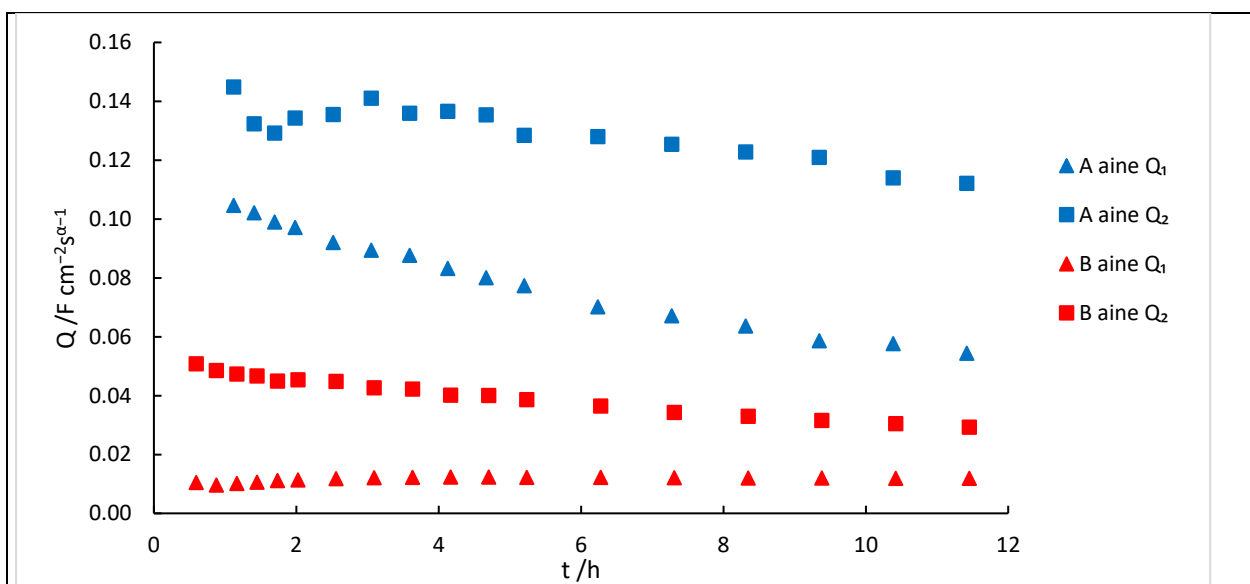


Joonis 36. YSZ peal olevate poorsete Pt-elektroodidega raku ühe elektroodi  $R_{pol}$  sõltuvus ajast.  $R_{pol}$  on arvustatud ühe elektroodi poorse Pt-ga kaetud ala kohta. 20 h juures on graafikul hüpe, sest sealt edasi on mõõdetud impedantsikõvera madalamate sagedusteni (0,003 Hz-ni) ja  $R_{pol}$  hindamine seetõttu täpsem.

## Lisa 11 Modelleerimise graafikud



Joonis 37. Sobitamiseks kasutatud mudeli poolkaarte laiuste R1 ja R2 muutumine erinevate LSCMN-ga elektroodide korral. A aine =  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ - ja B aine =  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . A korral olid  $\alpha$  (CPE1-P) = 0,72 ja  $\alpha$  (CPE2-P) = 0,92. B korral olid  $\alpha$  (CPE1-P) = 0,38 ja  $\alpha$  (CPE2-P) = 0,77



Joonis 38. Mahtuvust kirjeldavate komponentide Q<sub>1</sub> ja Q<sub>2</sub> muutumine ajas eri LSCMN-ga anoodidega.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Mait Ainsar,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$  segajuhtelektroodi stöhhiomeetrilise koostise ja elektrokeemilise mõõtesüsteemi elektrodide omavahelise paigutuse mõju impedantsspektroskoopilise analüüsi tulemustele“,

mille juhendaja on PhD Gunnar Nurk,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Mait Ainsar

29.05.2019